

**EVALUACION DE UN TRATAMIENTO FOTOCATALITICO EN LA
DISMINUCION DE FENOL PARA LA EMPRESA PROICSA INGENIERIA S.A.S.**

ANDERSON ANDRES DIAZ TORRES

**FUNDACION UNIVERSIDAD DE AMERICA
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA DE INGENIERIA QUIMICA
BOGOTA D.C.
2019**

**EVALUACION DE UN TRATAMIENTO FOTOCATALITICO EN LA
DISMINUCION DE FENOL PARA LA EMPRESA PROICSA INGENIERIA S.A.S.**

ANDERSON ANDRES DIAZ TORRES

**Proyecto integral de grado para optar el título de
INGENIERO QUIMICO**

**Asesora
PhD. Sandra Liliana Mesa
Ingeniera Química**

**FUNDACION UNIVERSIDAD DE AMERICA
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA DE INGENIERIA QUIMICA
BOGOTA D.C.
2019**

Nota de aceptación:

**Ing. Alexander Jiménez
Jurado**

**Ing. Nubia Becerra
Jurado**

Bogotá D.C., Mayo de 2019

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. JAIME POSADA DIAZ

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. LUIS JAIME GARCIA PEÑA

Director Facultad de Ingenierías

Ing. JULIO CESAR FUENTES ARISMENDI

Director Programa de Ingeniería Química

Ing. LEONARDO DE JESUS HERRERA GUITIERREZ

DEDICATORIA

Antes que nada, agradezco a Dios por permitirme alcanzar este logro que es de gran satisfacción personal y familiar.

Por otro lado, gratificar la labor de mi familia, quienes me apoyaron en todo momento y realizaron su mayor esfuerzo para lograr mi sueño, depositando su confianza en mí para poder convertirme en un profesional.

AGRADECIMIENTOS

A la empresa PROICSA INGENIERIA S.A.S., mi Director Diego Andrés Flórez y Diana Corredor, por brindarme la posibilidad de desarrollar mi proyecto de grado, brindándome todas las herramientas y conocimientos.

De ante mano agradezco a mi orientadora Sandra Mesa, quien estuvo con toda la disposición y buena intención en colaborar en todo momento durante este proceso, brindándome su sabiduría y conocimiento.

CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	18
INTRODUCCIÓN	19
OBJETIVOS	21
1.GENERALIDADES	22
1.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	22
1.1.1 Óxido de titanio (TiO ₂).	22
1.1.2 Procesos avanzados de oxidación	24
1.1.2.1 Fotocatálisis heterogénea .	24
1.1.2.2 <i>Fenton y Foto-fenton.</i>	28
1.1.3 Electrocoagulación.	29
1.1.4 Método Sol-gel .	30
1.1.4.1 Dip – Coating (Recubrimiento por inmersión).	32
1.1.5 Fenol.	33
1.1.6 Difracción de rayos X (DRX	35
1.1.7 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	35
1.2 MARCO LEGAL	36
1.2.1 Resolución 3957 de 2009 Secretaria Distrital de Ambiente (SDA).	36
1.2.2 Resolución 631 de 2015 Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS).	37
1.2.3 Decreto único reglamentario 1072 de 2015	37
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	38
2.1 CARACTERIZACIÓN DEL RESIDUO GENERADO POR PROICSA INGENIERIA	39
2.2 SÍNTESIS DEL FOTOCATALIZADOR	41
2.2.1 Diseño de experimentos para la síntesis del fotocatalizador.	41
2.2.1.1. Preparación de la suspensión de TiO ₂ para obtener el catalizador	44
2.3 ADECUACIÓN DEL SUSTRATO	46

2.4 ELABORACIÓN DE LOS CATALIZADORES.	48
2.5 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE FENOL	50
2.6 FOTODEGRADACION.	51
2.6.1 Fotorreactor.	51
2.6.2 Actividad fotocatalítica.	53
2.6.2.1 Determinación de fenol.	54
2.6.2.2 Determinación de DQO.	55
2.7.1 Microscopia electrónica de barrido mediante espectroscopia por dispersión de energía (SEM-EDS).	55
2.7.2 Difracción de rayos X (DRX).	56
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL RESIDUO GENERADO POR PROICSA	57
3.2 EVALUACION DE LA DEGRADACION DE FENOL	60
3.2.1 Degradación del residuo de Proicsa mediante fotocátalisis con TiO ₂ impregnado.	62
3.2.2 Degradación por fotocátalisis con TiO ₂ impregnado de las soluciones preparadas.	71
3.3 IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA FOTOCATALÍTICO EN EL LABORATORIO DE PROICSA INGENIERÍA S.A.S.	84
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS	87
3.4.1 Difracción de rayos x (DRX) cuantitativo.	87
3.4.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).	88
4. CONCLUSIONES	92
5. RECOMENDACIONES	93
BIBLIOGRAFIA	93
ANEXOS	100

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Matriz de selección del catalizador	27
Tabla 2. Variables para el desarrollo experimental	43
Tabla 3. Materiales utilizados para adecuación del fotorreactor	53
Tabla 4. Comparación de la caracterización del residuo de fenol de Proicsa con la norma	58
Tabla 5. Concentración promedio de fenol	59
Tabla 6. Valores para curva de calibración del fenol	61
Tabla 7. Datos de la degradación de fenol del residuo de Proicsa	62
Tabla 8. Medición del parámetro de DQO para el residuo de Proicsa	63
Tabla 9. Comportamiento de la concentración de fenol con el tiempo para el residuo de Proicsa	64
Tabla 10. Evolución del Ln de la concentración con respecto al tiempo para el residuo de Proicsa	67
Tabla 11. Evolución del inverso de la concentración con respecto al tiempo del residuo de Proicsa	69
Tabla 12. Datos de la degradación para la solución de 10ppm de fenol	71
Tabla 13. Datos de la degradación para la solución de 5ppm de fenol	71
Tabla 14. Datos de la degradación para la solución de 3ppm de fenol	72
Tabla 15. Datos de la degradación para la solución de 0,5ppm de fenol	72
Tabla 16. Porcentajes de degradación de las soluciones de fenol	73
Tabla 17. Medición del parámetro de DQO para la solución de 10ppm de fenol	74
Tabla 18. Medición del parámetro de DQO para la solución de 5ppm de fenol	74
Tabla 19. Medición del parámetro de DQO para la solución de 3ppm de fenol	74
Tabla 20. Medición del parámetro de DQO para la solución de 0,5ppm de fenol	74
Tabla 21. Comportamiento de la concentración con el tiempo para una solución de fenol de 10ppm	76
Tabla 22. Comportamiento de la concentración con el tiempo para una solución de fenol de 5ppm	77
Tabla 23. Comportamiento de la concentración con el tiempo para una solución de fenol de 3ppm	78
Tabla 24. Comportamiento de la concentración con el tiempo para una solución de fenol de 0,5ppm	79
Tabla 25. Comparación de porcentajes de degradación	80
Tabla 26. Ecuaciones de los órdenes de reacción	81
Tabla 27. Coeficientes de correlación de los órdenes de reacción	81
Tabla 28. Gastos de inversión inicial	85
Tabla 29. Estimación gastos operaciones anuales	86
Tabla 30. Gastos totales para tratar los residuos de Proicsa	86

LISTA DE GRAFICAS

	pág.
Grafica 1. Concentración promedio de fenol	59
Grafica 2. Curva de calibración para el fenol	61
Grafica 3. Disminución de la concentración de fenol para el residuo de Proicsa	65
Grafica 4. Cinética de primer orden de degradación para el residuo de Proicsa	68
Grafica 5. Cinética de segundo orden de degradación para el residuo de Proicsa	70
Grafica 6. Disminución de la concentración de fenol para la solución de 10ppm	76
Grafica 7. Disminución de la concentración de fenol para la solución de 5ppm	77
Grafica 8. Disminución de la concentración de fenol para la solución de 3ppm	78
Grafica 9. Disminución de la concentración de fenol para la solución de 0,5ppm	79

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Aumento de artículos publicados con relación a la aplicación de Oxido de Titanio para la fotocatalisis	23
Figura 2. Fase anatasa de cristalización del Oxido de Titanio	24
Figura 3. Potenciales de oxidación de distintas especies en medio acuoso	26
Figura 4. Proceso de fotocatalisis en una partícula de óxido de titanio	28
Figura 5. Producción de radicales hidroxilo por el proceso fenton y foto-fenton	29
Figura 6. Bosquejo del montaje de electrocoagulación	30
Figura 7. Proceso general sol-gel	31
Figura 8. Proceso Dip-Coating	33
Figura 9. Estructura química del fenol	34
Figura 10. Equipo de difracción de rayos x	35
Figura 11. Equipo de microscopia electrónica de barrido	36
Figura 12. Procedimiento general para elaborar una suspensión	45
Figura 13. Preparación de la solución de Oxido de Titanio	45
Figura 14. Elaboración errónea de la suspensión de óxido de titanio	46
Figura 15. Láminas de vidrio en solución piraña	47
Figura 16. Equipo utilizado para la calcinación de las láminas	49
Figura 17. Procedimiento para elaborar las películas de TiO ₂	49
Figura 18. Lámina de vidrio impregnada con oxido de titanio	50
Figura 19. Bosquejo general del montaje del fotorreactor	52
Figura 20. Adecuación del fotorreactor	52
Figura 21. Muestras DQO para concentración de fenol de 10ppm	75
Figura 22. Montaje general para la implementación del fotorreactor en Proicsa	85
Figura 23. Difractograma comparativo	87
Figura 24. Difractograma de la lámina de vidrio impregnada con TiO ₂	88
Figura 25. Porcentajes de fases de cristalización	88
Figura 26. Muestra caracterizada por la técnica SEM	89
Figura 27. Análisis elemental - lámina de vidrio	90

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Reacciones generales de la fotocatalisis.	25
Ecuación 2. Generación de radicales hidroxilo	26
Ecuación 3. Generación de electrones y huecos positivos	27
Ecuación 4. Determinación del espesor del recubrimiento mediante el proceso dip-coating	32
Ecuación 5. Ecuación de la curva de calibración de fenol	61
Ecuación 6. Porcentaje de degradación para el residuo de Proicsa	63
Ecuación 7. Ecuación de la degradación de fenol	66
Ecuación 8. Modelo matemático para una reacción de orden cero	66
Ecuación 9. Modelo matemático para una reacción de primer orden	67
Ecuación 10. Ecuación cinética de primer orden para la degradación del residuo de Proicsa	68
Ecuación 11. Modelo matemático para una reacción de segundo orden	68
Ecuación 12. Ecuación cinética de segundo orden para la degradación del residuo de Proicsa	70
Ecuación 13. Determinación del porcentaje de degradación de fenol	73

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Resultado de la caracterizacion del fotocatalizador	pág. 1001
ANEXO B. Resultado de la caracterizacion del residuo de Proicsa	101

GLOSARIO

ABSORBANCIA¹: es la cantidad de energía radiante absorbida por una sustancia, ya sea pura o en una solución.

ALÍCUOTA: cantidad de volumen que se toma de una muestra, generalmente son muestras pequeñas y representativas².

BIDON: recipiente generalmente plástico, hermético, utilizado para almacenar y transportar líquidos.

CALCINACIÓN³: proceso por el cual un material es sometido al calor con el fin de incrementar su temperatura, de esta manera se elimina la humedad y alguna impureza que pueda estar presente. Mediante este calentamiento es posible realizar un reordenamiento molecular.

CATALIZADOR: sustancias que pueden interferir en una reacción química, afectando la energía de activación de la misma, provocando aumentos (catalizadores positivos) en la velocidad o retardándola (catalizadores negativos)⁴.

DEGRADACIÓN⁵: es el conjunto de reacciones químicas que se llevan a cabo mediante un agente químico, una fuente de luz, calor o electricidad, en donde las moléculas pierden uno o más átomos, generando moléculas más simples.

DIP-COATING: es una técnica para generar recubrimientos de una solución sobre la superficie de un material, se le conoce con el nombre de inmersión⁶.

FASE DE CRISTALIZACION ANATASA: es una fase o un estado en el que se encuentra el mineral, caracterizada por tener una estructura tetragonal centrada

¹ SALGADO Luis, VARGAS Carlos. Medición de la absorbancia óptica de soluciones acuosas mediante la instrumentación virtual y el control. En: Scientia et Technica año XIX. Vol. 19, No 1. (mar 2014).

² SIERRA, Isabel. Análisis Instrumental. España: Netbiblo, 2010.

³ JIMENEZ, Manuel. Tratado de farmacia experimental. Tomo 2. Madrid. 196p

⁴ OCTAVE, Levenspiel. Ingeniería de las reacciones químicas. Oregón: Reverté S.A., 2001.

⁵ DIAZ David, PERDOMO Karen. Evaluación de la actividad fotocatalítica del TiO₂ soportado en carbón activado para la degradación de azul de metileno. Bogotá, 2018, 18p. Trabajo de grado. Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierías

⁶ ALBELLA, José. Láminas delgadas y recubrimientos, preparación, propiedades y aplicaciones. Madrid, 2003.

en el cuerpo, la cual es la responsable de llevar a cabo el proceso de fotocátalisis⁷.

FASE DE CRISTALIZACION RUTILO: es una fase o un estado en el que se encuentra el mineral, caracterizada por tener una estructura tetragonal de clase ditetragonal dipiramidal.

FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA: proceso catalítico en el que alguna de las etapas ocurre mediante la fotogeneración de pares electrón-hueco en la superficie de un semiconductor que es irradiado con la longitud de onda adecuada⁸.

IMPREGNACIÓN⁴: método más empleado en la preparación de catalizadores sólidos que consiste en la disposición de uno o más componentes activos sobre la superficie de un soporte y que tiene como finalidad la dispersión de la fase activa y la estabilidad. El proceso de impregnación se realiza en varias etapas: deposición de una solución del elemento activo sobre el soporte, secado y calcinación.

SEMICONDUCTOR: es un material, compuesto que está en medio de dos extremos de conductividad eléctrica, inferior a la que posee un conductor metálico pero superior a la que tiene un elemento aislante⁴. Los catalizadores semiconductores son menos susceptibles al envenenamiento⁹.

SUSTRATO¹⁰: es el material en el cual se realiza la impregnación del catalizador.

SUSPENSIÓN: solución heterogénea, compuesta por un sólido insoluble en el medio líquido¹¹.

TERMORREACTOR DQO: equipo utilizado para la determinación de DQO, cuenta con una serie de cavidades cilíndricas con el fin de calentar los viales de DQO a una temperatura de 150°C.

⁷ PACHECHO Diego, RICO Julian. Estudio dft de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. Bogota, 2012. Revista Colombiana de Materiales. N. 5; 179-185 p.

⁸ PORTELA, Raquel. Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. Santiago de Compostela, 2008. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela. Departamento de Enseñanza Química.

⁹ CARBALLO, Luis. Introducción a la catálisis heterogénea. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia, 2002, 5p.

¹⁰ DEZA Anthony, MELENDEZ Humberto. Efecto del óxido de titanio soportado sobre una superficie de cemento – sílice en la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo. Trujillo, 2009, 10p. Trabajo de grado. Universidad Nacional de Trujillo. Facultad de Ingeniería Química.

¹¹ RAMIREZ, Victor. Química 2. Mexico: Patria, 2016.

TETRABUTÓXIDO DE TITANIO: sustancia química de color amarillo pálido, tiene un olor débil y presenta una densidad similar al alcohol. Es un compuesto que se descompone fácilmente en agua, por lo que es utilizado como una fuente líquida para obtener dióxido de titanio¹².

VERTIMIENTO: agua contaminada proveniente de un proceso industrial que se vierte al alcantarillado o hacia un cuerpo de agua¹³.

VIALES DQO: son tubos de vidrio que contienen los reactivos necesarios para realizar la prueba de determinación de DQO, son comerciales.

¹² Referencia empresa Sigma-Aldrich. Merck.

¹³ Secretaria Distrital de Ambiente. Resolución 3957 de 2009

RESUMEN

La empresa Proicsa Ingeniería S.A.S., es una compañía dedicada a la prestación de servicios ambientales entre los cuales, la determinación de fenol es un parámetro con alta demanda para Proicsa, por lo que de este compuesto se generan residuos que requieren disposición o tratamiento adecuado y por ende se da acumulación de estos restos, lo que evitaría obtener acreditaciones adicionales, además de posibles sanciones por entidades estatales. Por lo anterior, en el presente trabajo, se realizó la degradación de fenol a escala laboratorio mediante un proceso fotocatalítico con la utilización de óxido de titanio como agente activo, el cual se impregnó sobre láminas de vidrio.

La obtención del catalizador de dióxido de titanio (TiO_2) se realizó mediante una reacción de hidrólisis, utilizando como reactivo tetrabutoxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), con el fin de obtener una suspensión saturada del semiconductor, este proceso de síntesis se llevó a cabo bajo velocidades de agitación de 400 y 1200 rpm con valores de pH de 2 y 4, de esta manera se obtuvieron los catalizadores 1,2,3 y 4 mediante la técnica Dip-coating, con los cuales se llevó a cabo el proceso de degradación para concentraciones de fenol de 10, 5, 3 y 0,5ppm, además del residuo generado por Proicsa. La degradación de las soluciones de fenol y el residuo de la empresa, se realizó en un fotorreactor de PVC con un tiempo de reacción de 5 horas, con agitación suministrada por burbujeo. Con el fin de comprobar la disminución de la concentración de fenol y determinar la velocidad de reacción, se llevaron a cabo los análisis de determinación de fenol mediante la técnica “Extracción con cloroformo y determinación espectrofotométrica” en diferentes intervalos de tiempo, adicionalmente como parámetro de verificación de la degradación, se determinó la DQO al inicio y final del proceso fotocatalítico por medio de la técnica de “Reflujo cerrado y volumetría”.

Todos los resultados de los análisis, alcanzaron una remoción por encima del 80% de fenol para las concentraciones iniciales de 10, 5, 3 y 0,5ppm, en el caso del residuo de Proicsa se obtuvo un 57,6% de degradación, para un tiempo de 3 horas de degradación, debido a que la disminución de la concentración del compuesto aromático para las 5 horas de remoción, no varía considerablemente en comparación a las 3 horas, lo que ocasionaría costos adicionales de operación, por lo que no es viable prologar 2 horas el proceso de degradación. En el caso de los resultados de la DQO, en todos los casos ocurrió una disminución en la concentración de este parámetro, por lo que se verifica la degradación de fenol y no la formación de compuestos que puedan afectar la determinación de fenol. Por otro lado, el catalizador que mayores porcentajes de remoción de fenol alcanzó en

todas las degradaciones, fue el catalizador 2. Por otro lado, se evidenció, que la velocidad de degradación del residuo de Proicsa, tuvo un comportamiento cercano a una cinética de segundo orden, a diferencia a los estándares de fenol que fueron obtenidos, puesto que éstos demostraron tener una degradación cercana a una cinética de primer orden, debido a que los demás compuestos presentes en el residuo generan interferencias negativas en la degradación del compuesto aromático. Sin embargo, con los resultados obtenidos en el proceso de degradación, es posible implementar este sistema a una mayor escala en industrias que requieran disminuir concentraciones de fenol.

Una vez se determinó el mejor catalizador, se realizó una caracterización del mismo mediante un análisis de difracción de rayos x (DRX) cuantitativa, donde se identificó la fase anatasa de cristalización del óxido de titanio y sus porcentajes respectivos; adicionalmente, al catalizador 2 se le realizó una microscopía electrónica de barrido junto con espectroscopía por dispersión de energía (SEM-EDS), la cual determinó un porcentaje mayor al 10% en composición de titanio, además de identificar una morfología poco homogénea en su superficie.

Palabras claves: Dióxido de titanio, fotocatalisis, fenol, dip-coating.

INTRODUCCIÓN

La empresa PROICSA INGENIERIA S.A.S. es una compañía dedicada a realizar estudios ambientales en diferentes tipos de industrias como lo son, alimenticias, farmacéuticas, termoeléctricas, petroleras entre otras, las cuales deben cumplir con la resolución de vertimientos 631 de 2015 del Ministerio de Ambiente, razón por la cual uno de los servicios ofrecidos por PROICSA es la toma y análisis de aguas residuales que generan las empresas en alguna de sus etapas productivas y que son vertidas al alcantarillado público o a un cuerpo de agua; en este tipo de efluentes, el fenol es un parámetro fundamental a determinar y controlar debido a que este compuesto puede generar problemas de salud pública, debido a que en concentraciones altas ($>1\text{g/L}$) es tóxico y puede producir problemas cardiovasculares, intestinales, de riñón y en algunas personas puede generar temblores musculares a largo plazo¹⁴.

Proicsa realiza el análisis de fenol, por lo que genera residuos en el laboratorio, los cuales se almacenan en un bidón de $1,5\text{m}^3$, generando acumulación de este material, el cual se dispone mediante una empresa gestora de residuos tóxicos y peligrosos, aproximadamente cada 3 meses; sin embargo, si este procedimiento no se realiza, se genera acumulación del residuo y por ende se puede generar una sanción por parte de la secretaría distrital de salud, además de no poder contar con la acreditación del RUC (Registro Único de Contratación) por presentar condiciones inseguras en las instalaciones de Proicsa, por lo que afecta negativamente las ventas de la compañía. Si bien se puede recurrir a una empresa gestora, Proicsa quiere ampliar su portafolio de servicios, con el tratamiento de vertimientos con contenidos de fenol mediante procesos avanzados de oxidación, además de tratar los residuos propios y no recurrir a terceros, mejorando de esta manera su imagen corporativa.

La remoción de fenol, puede llevarse a cabo mediante un sistema fotocatalítico con la utilización de óxido de titanio (TiO_2) impregnado sobre láminas de vidrio, mediante la técnica “dip-coating”, además de una fuente de radiación UV y una agitación en el sistema. Otras de las alternativas que se pueden implementar, es la utilización de filtros de carbono activado, el proceso Fenton y foto-fenton, electrocoagulación¹⁵, fotocátalisis con dióxido de titanio granulométrico en suspensión¹⁶, entre otras; sin embargo, el inconveniente que tienen los procesos que utilizan lechos adsorbentes es el constante cambio del material que se debe realizar, lo que genera unos costos adicionales en el proceso, además de los

¹⁴ Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades. Fenol

¹⁵ ROMERO, Jairo. Tratamiento de aguas residuales.

¹⁶ CORBIT Robert. Manual de referencia de la ingeniería ambiental.

costos de disposición del material granular, razón por la cual la implementación de un sistema filtrante con carbono activado no es viable para Proicsa. Lo que compete al proceso fenton y foto-fenton, es el suministro de peróxido de hidrogeno (H_2O_2), que genera un costo elevado y constante en el tratamiento, puesto que se debe agregar con cierta periodicidad y no es posible hacer una recuperación de este aportante de radicales hidroxilo. Por su parte, la electrocoagulación tiene tiempos de reacción prolongados, además de la alta generación de espuma en el medio, generando problemas operativos¹⁷. Si bien la fotocatalisis con oxido de titanio granular resulta tener buenos resultados en los procesos de degradación de fenol, la recuperación del catalizador resulta tener costos adicionales, debido a la implementación de un proceso de centrifugación para lograr tal fin⁵.

Por lo anterior, se implementa el proceso fotocatalítico con óxido de titanio inmovilizado sobre láminas de vidrio¹⁸, para realizar la degradación de fenol al residuo de Proicsa, el cual tiene una caracterización previa y por ende se conoce la concentración de fenol y de los demás componentes analizados. Es importante mencionar, que el objetivo principal de la compañía es ampliar su mercado, por lo que la degradación de fenol se realiza además del residuo, en unas soluciones acuosas preparadas con este compuesto y de esta manera poder determinar el comportamiento de degradación para concentraciones elevadas del contaminante. Lo anterior se comprueba mediante el análisis de la concentración de fenol en distintos intervalos de tiempo y la DQO al inicio y final del proceso.

En este trabajo de investigación, se cumplió con el objetivo principal, la degradación del fenol presente en el residuo de Proicsa y las soluciones de este compuesto que fueron previamente preparadas, debido a que, en cada prueba de remoción, se obtuvo una reducción en la concentración de fenol al cabo de tres horas de reacción, con cada uno de los catalizadores que fueron sintetizados, con más del 50% de degradación en todos los casos. Por lo anterior, este proceso resulta ser una buena opción para que Proicsa, pueda ofrecer el servicio de tratamiento de aguas residuales con presencia de fenol.

¹⁷ GARCÉS, LUIS. Fotocatálisis y electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales: investigación y aplicaciones. Bogotá: Corporación Universitaria Lasallista, 2007.

¹⁸ PIERRE Pichat. Photocatalysis and water purification .Ecole Centrale de Lyon

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el tratamiento fotocatalítico con óxido de titanio soportado en láminas de vidrio, en la disminución de las concentraciones de fenol para la empresa PROICSA INGENIERIA S.A.S.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Determinar las características físico-químicas del residuo generado por Proicsa.
2. Sintetizar mediante el método sol-gel y por inmersión el catalizador de óxido de titanio soportado en láminas de vidrio.
3. Caracterizar el catalizador de óxido de titanio obtenido por medio de la técnica sol-gel.
4. Determinar la remoción alcanzada del contaminante mediante la determinación de DQO y la concentración de fenol.

1. GENERALIDADES

1.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1.1 Óxido de titanio (TiO₂). El óxido de titanio es un compuesto semiconductor que se ha utilizado como fotocatalizador por excelencia, debido a que es una sustancia que bajo la radiación de rayos uv, es inerte química y biológicamente, no es toxico, es relativamente fácil y económico de producir y presenta grandes resultados para la disminución de sustancias a degradar. Este compuesto es un sólido de color blanco e insoluble, razón por la cual genera suspensiones; su diámetro de partícula esta aproximadamente entre los 30-300nm¹⁹.

Este óxido ha sido utilizado ampliamente en sistemas fotocatalíticos con el fin de disminuir la concentración de diversos compuestos orgánicos presentes en distintos fluidos, tanto líquidos como gaseosos, en industrias de pintura, del papel, producción de textiles entre otros. La actividad del catalizador se da cuando la radiación UV está alrededor de los 360nm para la longitud de onda de la luz negra en el sistema²⁰. Existe el TiO₂ de forma granular, el cual ha sido probado en diversos sistemas con el fin de reducir la contaminación en el medio, sin embargo, el inconveniente de esta forma de óxido es la separación pos tratamiento, puesto que el sólido en suspensión debe retirarse y para ello se cuenta con la utilización de centrifugas o agentes químicos que hagan precipitar el catalizador y se pueda lograr la separación, razón por la cual es mejor realizar fotodegradación con oxido de titanio impregnado en alguna superficie de un material, haciendo una reducción en los costos de separación.

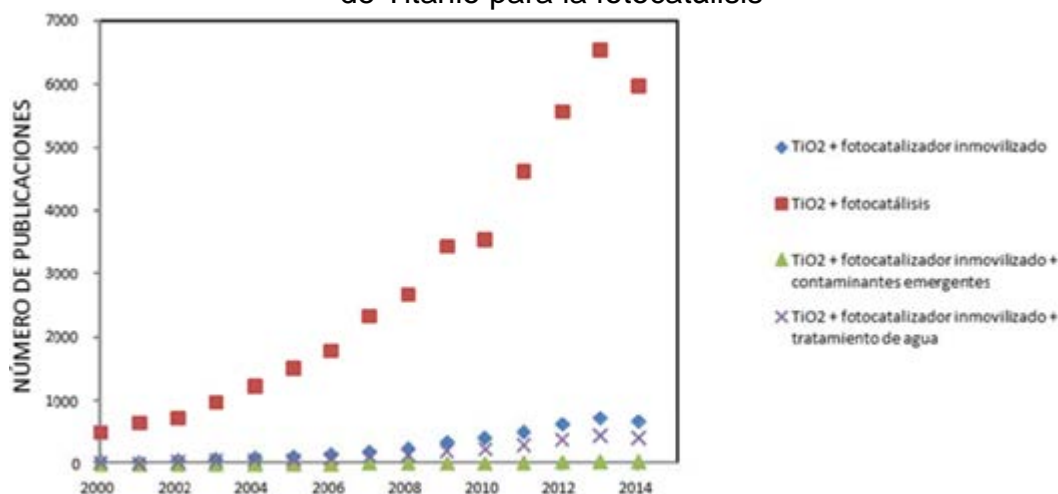
Tanto es la importancia que ha tomado el TiO₂, que alrededor de un 90% de los artículos científicos, tal como se evidencia en la figura 1, los cuales están centrados en los temas de fotocatalisis que describen la utilización de este compuesto, razón por la cual las patentes sobre la implementación de óxido de titanio para la reducción de compuestos tóxicos y peligros ha aumentado considerablemente en la última década; sin embargo, la mayor parte de estos procesos no han pasado más allá de su implementación en laboratorios²¹.

¹⁹ FERNÁNDEZ, Pilar. Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. Tesis doctoral. Granada, 2003.

²⁰ PIERRE, Pichat. Photocatalysis and water purification. Libro de investigación. Ecole Centrale de Lyon

²¹ MALDONADO, MANUEL. Degradación de contaminantes emergentes mediante TiO₂ inmovilizado e irradiación solar. Trabajo de grado.

Figura 1. Aumento de artículos publicados con relación a la aplicación de Oxido de Titanio para la fotocatalisis



Fuente. Trabajo de grado. Noelia Miranda. Degradación de contaminantes emergentes mediante TiO₂ inmovilizado e irradiación solar [en línea] < https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis_Noelia_Miranda.pdf > [citado el 17 de noviembre de 2018]

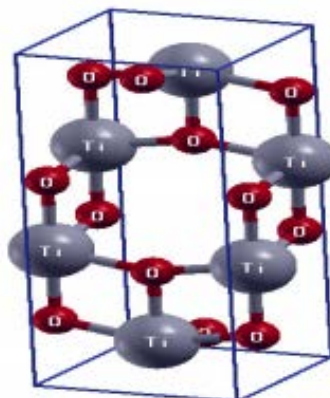
En los procesos de fotodegradación mediante óxido de titanio, se requiere que la forma de cristalización de éste compuesto corresponda a la fase anatasa, donde los rayos uv cumplen un papel importante para activar la superficie del catalizador y lograr los procesos de degradación²²; sin embargo, el inconveniente que tiene el TiO₂ es que al trabajar bajo esta condición de radiación es la poca fracción que se puede obtener mediante la luz solar, o el cierto cuidado que se debe tener al manejar lámparas que luz uv debido a las pérdidas de radiación que se puede generar y los implementos de seguridad que se deben tener²³, razón por la cual diferentes estudios se centran en la modificación de este semiconductor con el fin de poder trabajar su actividad fotocatalítica con un espectro de luz visible, donde la fase de cristalización es anatasa, la cual se muestra en la figura 2.; algunas modificaciones o dopajes se realizan sobre el semiconductor como la inmovilización en materiales porosos o la “adición de átomos de elementos no metálicos, como de nitrógeno (N), azufre (S) y metálicos como cobre”²⁴

²² SAUTHIER, Guillaume. Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones fotocatalíticas activadas mediante radiación UV o visible. Tesis doctoral. Universidad autónoma de Barcelona. Barcelona, 2012

²³ GARCES, Luis Fernando. Fotocatálisis y electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales: investigaciones y aplicaciones. Bogotá D.C. Corporación Universitaria Lasallista, 2007.

²⁴ VILLANUEVA, Carolina. Fotocatálisis con TiO₂/ultravioleta y TiO₂ CuSO₄/visible como sistemas de desinfección para inactivar E. coli proveniente de agua residual doméstica. Trabajo de grado. Pontificia Universidad Javeriana, 2011.

Figura 2. Fase anatasa de cristalización del Oxido de Titanio



Fuente. GARCES, Luis Fernando. Estudio dft de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita

Los procesos de fotocatalisis se pueden mejorar cuando el óxido de titanio es impregnado, donde el vidrio es el material más utilizado, eventualmente el tipo borosilicato, debido a que es resistente a las altas temperaturas de los procesos de calcinación que se deben realizar, además de la buena fijación que presenta el óxido en este material, donde se puede utilizar esferas de vidrio, las propias paredes del fotorreactor, láminas o tubos de vidrio²⁵.

1.1.2 Procesos avanzados de oxidación

1.1.2.1 Fotocatalisis heterogénea²⁶ ²⁷. Dentro de los tratamientos convencionales que se realizan a algunos tipos de aguas residuales como los que se llevan a cabo en las PTARs, poco a poco se han venido cambiando este tipo de métodos por unos más prometedores, estos reciben el nombre de “Procesos de oxidación avanzada”- POA.

Los procesos de oxidación avanzada son la tecnología del futuro en el tratamiento de aguas residuales que son ricas en contaminantes de tipo orgánico e inorgánico provenientes de todo tipo de actividad industrial, donde el pH, la homogeneidad y radiación del medio deben ser controlados cuidadosamente. Estos procesos

²⁵ PARDO, Catalina. Evaluación de la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio sensibilizado con colorantes naturales en la degradación de azul de metileno. Trabajo de grado. Fundación Universidad de América. Bogotá, 2017.

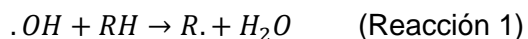
²⁶ PIERRE Pichat. Photocatalysis and water purification. Libro de investigación. Ecole Centrale de Lyon

²⁷ CORBITT Robert. Manual de referencia de la ingeniería ambiental. Mc Graw Hil, 2003.

prometedores, el que más se destaca es la fotooxidación, que a su vez se divide en fotólisis y fotocátalisis²⁸.

En los POA lo que se pretende es la formación de radicales hidroxilos, donde éstos tienen un alto potencial de oxidación ($E^\circ=2.8V$) tal como se muestran en la figura 3, lo que resulta apropiado para oxidar compuestos orgánicos, puesto que tienen abstracción de hidrogeno con el fin de desestabilizar su molécula. Las reacciones que se generan en fotocátalisis se observan en la ecuación 1.

Ecuación 1. Reacciones generales de la fotocátalisis.



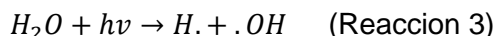
Donde la generación de los peroxiradicales ($\cdot RO$) pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos²⁹. Como se mencionó anteriormente, los radicales hidroxilo son la principal especie oxidante que es responsable de la fotodegradación de los compuestos orgánicos; sin embargo, el uso del TiO_2 (aumenta la velocidad de los procesos fotolíticos) en degradación con transferencia electromagnética ha cobrado interés en el campo científico, debido a la creación de los huecos (h^+) producidos en la banda de valencia del óxido de titanio. El TiO_2 tiene un alto rendimiento a longitudes de onda inferiores a los 400nm, puesto que se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos (h^+) en la banda de valencia.

En los procesos fotocatalíticos heterogéneos, como bien su nombre lo indica necesitan de una fuente activadora que es la radiación UV, en muchas ocasiones se aprovecha la luz del sol y esto se aprovecha mediante los colectores solares que hoy en día tienen gran aplicabilidad en plantas de tratamiento de aguas; sin embargo, depender de la radiación solar es cuestionable, puesto que el brillo solar no es constante y por ende la radiación tampoco, razón por la cual se han implementado lámparas que emitan UV. Por lo anterior, se acostumbra a trabajar con lámparas, las cuales operan a una longitud de onda aproximada de 360nm puesto que en el sistema también se encuentra el catalizador. La reacción para la generación de los radicales hidroxilo por la actividad de la radiación UV se muestra en la ecuación 2.

²⁸ GARCÉS, LUIS FERNANDO. *Fotocátalisis y electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales: investigaciones y aplicaciones*. Bogotá D.C. Corporación Universitaria Lasallista, 2007.

²⁹ HINCAPIE Gina, OCAMPO David, RESTREPO Gloria, MARIN Juan. *Fotocátalisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel*. En: Scielo, Vol 22. No 2.

Ecuación 2. Generación de radicales hidroxilo



De la ecuación anterior, es la forma de obtener el radical hidroxilo que se encargará de la oxidación del sistema, tal como se mostró en la reacción 1, donde esta molécula es la más utilizada por su fácil obtención y por ser un gran agente oxidante.

Figura 3. Potenciales de oxidación de distintas especies en medio acuoso

Especie	$E^0 (V, 25^\circ C)^1$
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Fuente. Xavier Domènech. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes [en línea] <https://www.researchgate.net/publication/237764122_Procesos_avanzados_de_oxidacion_para_la Eliminacion_de_contaminantes> [citado el 17 de noviembre de 2018]

La fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la homogénea como es el caso del proceso fenton, se utiliza un catalizador en fase diferente a las condiciones del medio mientras que la otra maneja la misma fase para la reacción³⁰. En el caso de la fotocatalisis heterogénea, existen referencias de aplicaciones con múltiples semiconductores como el Al₂O₃, ZnO, Fe₂O₃ y TiO₂³¹. Sin embargo, el más ampliamente utilizado es el óxido de titanio, debido a que presenta una mejor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosas y es relativamente económico, donde se evalúan las diferentes estructuras de cristalización del mismo; en la tabla 1 se muestra por qué se selecciona el óxido de titanio. Al momento de irradiar el TiO₂ anatasa, se genera un exceso de

³⁰ DIAZ, Mario. Ecuaciones y cálculos para el tratamiento de aguas. Madrid: Paraninfo S.A., 2018.

³¹ GARCÉS, LUIS FERNANDO. Fotocatalisis y electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales: investigaciones y aplicaciones. Bogotá D.C. Corporación Universitaria Lasallista, 2007.

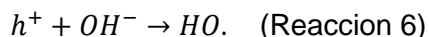
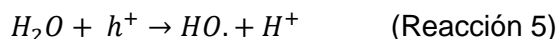
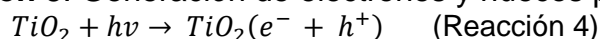
electrones (e^-) en la banda de conducción y huecos positivos (h^+) en la banda de valencia, el proceso se muestra en la figura 4. Debido a lo anteriormente mencionado, las reacciones que se generan se evidencian en la ecuación 3.

Tabla 1. Matriz de selección del catalizador

Catalizador	Actividad catalítica	Acceso por costo	Toxicidad
TiO ₂	alta	medio	baja
Fe ₂ O ₃	media	bajo	media – baja
Al ₂ O ₃	media	alto	baja
ZnO	media - alta	medio	baja

Fuente. Elaboración propia

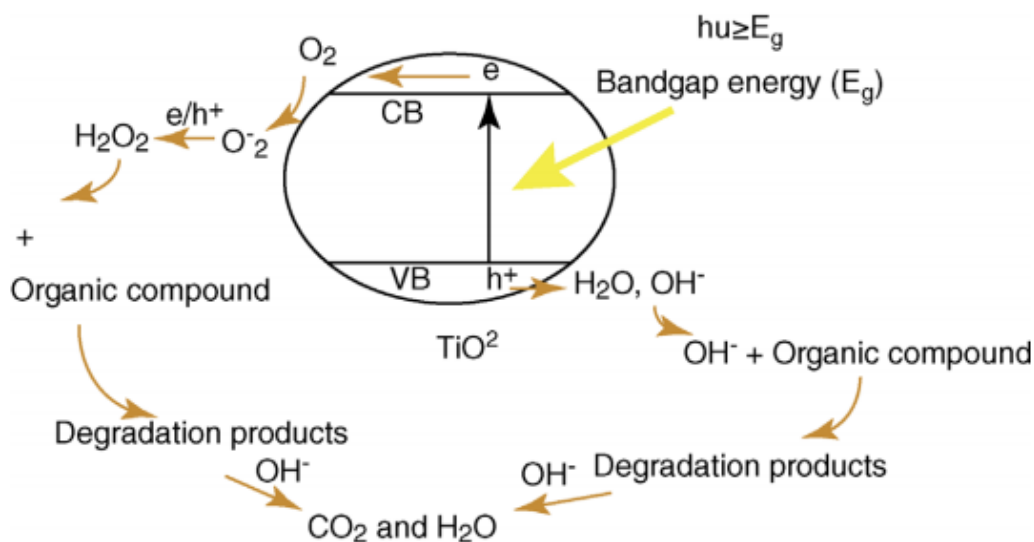
Ecuación 3. Generación de electrones y huecos positivos



Una de las formas de utilizar el catalizador, es agregarlo al medio donde va a actuar en forma granular y de esta forma comprobar su actividad, donde muestra resultados muy buenos; sin embargo, esta técnica resulta un poco ineficiente al momento de separar las 2 fases, pues este óxido queda como sólido en suspensión y es necesario retirarlo, donde por decantación simple sería demorado, por lo que es necesario el uso de centrifugas, haciendo que el proceso sea un poco más costoso, demorado e ineficiente³². Debido a esto, han resultado técnicas para inmovilizar el óxido y evitar ciertos contra-tiempos en la separación, uno de los más utilizados es el método sol-gel por dip-coating, el cual consiste en impregnar un sustrato (soporte), el cual es sometido a una serie de tratamientos térmicos con el fin de mejorar la actividad catalítica, así de esta forma al terminar el tratamiento fotocatalítico se retira el sustrato y el sobrenadante puede disponerse.

³² CORBITT Robert. Manual de referencia de la ingeniería ambiental. Mc Graw Hil, 2003.

Figura 4. Proceso de fotocatalisis en una partícula de óxido de titanio



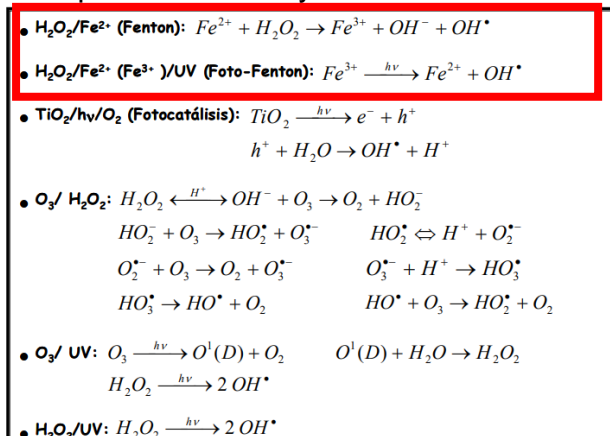
Fuente. Biopolymers: A Natural Support for photocatalysts applied to pollution remediation [en línea] < <https://sci-hub.tw/10.1002/9783527808854.ch20> [citado el 2 de diciembre de 2018]

1.1.2.2 Fenton y Foto-fenton³³. Durante los últimos años, la preocupación por desarrollar métodos de tratamiento a fuentes hídricas ha sido cada vez mayor, debido a que el agua es un recurso importante para la supervivencia. Por lo anterior, en 1899 Fenton y Jackson implementaron la reacción que originalmente fue diseñada por Henry J. H., para la oxidación de ácido tartárico, el cual se conoce hoy día como el proceso fenton.

Este método, se basa en el peróxido de hidrógeno y el catión ferroso (en algunos casos se utiliza catión férrico) que actúa como catalizador en el sistema con el fin de dar origen a radicales HO^\cdot (figura 5) y de esta forma realizar el proceso de oxidación de los componentes orgánicos presentes en la muestra a tratar. Una buena modificación a este sistema, fue la implementación de radiación UV, por lo que se le conoce como proceso foto-fenton, por lo que con ayuda de fotones se acelera la velocidad de la degradación de contaminantes, donde esto es básicamente debido a la foto-reducción de los iones Fe. Las reacciones que se llevan a cabo para este proceso son:

³³ Procesos fenton y foto-fenton para el tratamiento de aguas residuales de laboratorio microbiológico empleando Fe_2O_3 soportado en nanotubos de carbono. Universidad Pontificia Javeriana. Bogotá.

Figura 5. Producción de radicales hidroxilo por el proceso fenton y foto-fenton



Modificado de: trabajo de grado. Degradación de contaminantes emergentes mediante TiO_2 inmovilizado e irradiación solar [en línea] < https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis_Noelia_Miranda.pdf > [citado el 17 de noviembre de 2018]

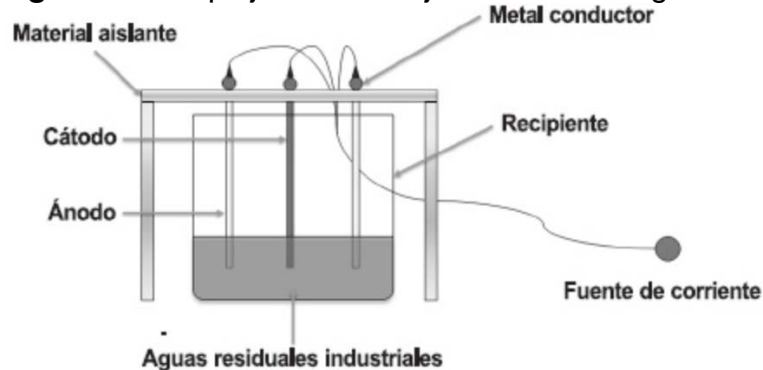
1.1.3 Electrocoagulación. ³⁴ Este tipo de técnica de degradación se basa en la electroquímica, que surgió alrededor de 1906 con la primera patente por parte de Estados Unidos. Hoy en día es utilizada para el tratamiento de aguas residuales, debido a que muchos contaminantes pueden ser removidos por este método, sin que exista una coagulación por un agente químico.

Este proceso consiste en la desestabilización de las partículas de los contaminantes presentes en el agua ya sea en suspensión, solución o en emulsión, mediante la inducción de una corriente eléctrica en el medio mediante placas metálicas ubicadas de forma paralela, éstas pueden ser de diversos materiales, sin embargo, los más utilizados es el hierro y el aluminio por presentar excelente comportamiento en este tipo de sistemas. La corriente anteriormente mencionada es la fuerza electromotriz que desencadena reacciones químicas, dando como resultado moléculas estables (generalmente partículas sólidas) de lo que inicialmente era material contaminante, originando de esta forma dos fases en el sistema donde la parte sólida pueda flotar o quedar en el fondo del recipiente donde sucedió el proceso. Los iones metálicos provenientes de los electrodos se liberan y dispersan en el medio y por lo general forman óxidos metálicos que atraen eléctricamente a las moléculas desestabilizadas de los contaminantes.

³⁴ GARCES, LUIS. Fotocatálisis y electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales: investigaciones y aplicaciones. Bogotá D.C. Corporación Universitaria Lasallista, 2007

El montaje básico que se realiza en este tipo de sistemas, se observa en la figura 6.

Figura 6. Bosquejo del montaje de electrocoagulación



Fuente. Garcés Luis. Fotocatálisis y electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales: investigación y aplicaciones

Si bien los procesos de electrocoagulación resultan ser eficientes, tiene inconvenientes con los largos periodos de tiempo que se deben dejar actuando en el medio a degradar, además de la gran cantidad de espuma que se puede generar por el CO_2 formado, lo que trae algunos problemas de operación en el proceso.

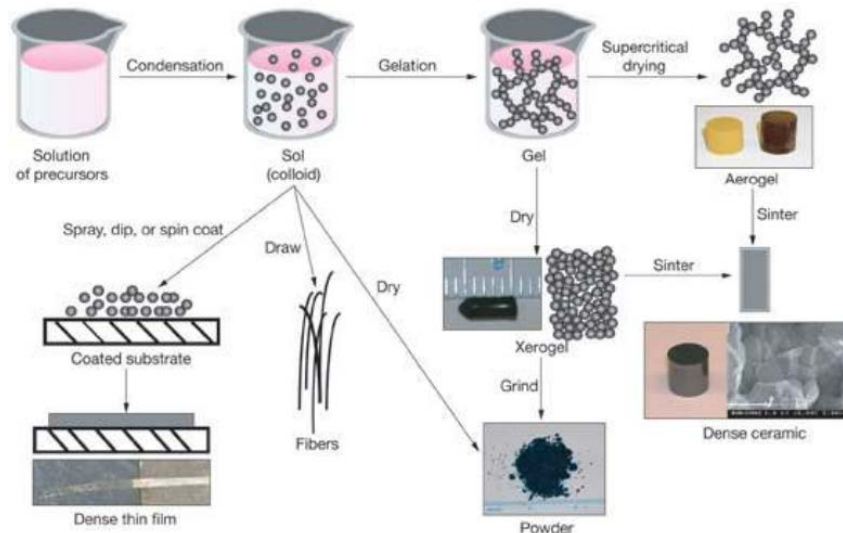
1.1.4 Método Sol-gel^{35 36}. Es un proceso mediante el cual por vía química permite obtener materiales amorfos y policristalinos, donde una de las mayores utilidades es sintetizar de forma relativamente sencilla combinaciones de óxidos (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2). El proceso consiste básicamente en una solución (por ello el nombre “sol”) que será una red integrada (“gel”) mediante un precursor, generalmente un alcóxido. Para la obtención de óxido de titanio, se lleva a cabo una reacción de hidrólisis del butóxido de titanio o de cloruro de titanio

El origen de esta técnica se remonta hacia el siglo XIX por Thomas Graham quien introdujo la palabra “gel”, pero realmente hacia la primera mitad del siglo XX Rustum Roy inicia trabajos de síntesis, pero en los últimos años se ha utilizado para la obtención y preparación de diferentes materiales con propiedades específicas. En la figura 7 se ilustra el proceso general sol-gel

³⁵ PIERRE, Pichat. Photocatalysis and water purification. Ecole Centrale de Lyon

³⁶ HERNÁNDEZ, Miguel. Síntesis de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales: Técnica Sol-gel

Figura 7. Proceso general sol-gel



Fuente. Pierre Pichat. Photocatalysis and water purification

Para la síntesis del óxido de titanio se necesita para la solución un disolvente y un catalizador que actuarán en ésta para hidrolizar el catalizador de titanio y de esta forma dar pie para la deposición del gel sobre el sustrato impregnado mediante una agitación constante. Es posible que los reactivos que se utilicen sean variados, sin embargo, se escogen los más económicos y que tienen una buena actividad en este proceso, como es el caso del butanol y el ácido acético. Los factores que deben ser controlados es la agitación en el sistema, el pH y la velocidad a la cual se retira el sustrato de la solución, puesto que de estos parámetros dependerá la buena obtención del gel.

Durante el proceso sol-gel, se da la formación de partículas coloidales que tienen una alta relación entre la superficie/volumen y una elevada energía superficial; el proceso por el que el precipitado forma un sistema coloidal se llama peptización, donde si el sol formado se obtuvo en medio acuoso la peptización es necesaria, donde se puede realizar mediante agitación en medio alcalino o mayormente se utiliza un medio ácido utilizando ácido acético por lo regular, donde el pH debe estar por debajo de 6.8.

1.1.4.1 Dip – Coating (Recubrimiento por inmersión). Una vez se obtiene la suspensión con el óxido de titanio, es necesario depositarlo sobre alguna superficie de un material, el cual se llama sustrato, donde el método dip-coating es decir, por inmersión, es ampliamente utilizado para depositar películas delgadas sobre sólidos no porosos. El método consiste en sumergir en el sol estable el material al cual se le impregnará el TiO₂, donde se da la formación de una capa líquida sobre la superficie, la cual una parte vuelve a la suspensión y la otra queda sobre el material, donde posteriormente el sustrato es llevado a un proceso de secado para retirar la parte líquida sobrante, como se muestra en la figura 8. El espesor de la capa formada, depende básicamente de la viscosidad, la gravedad, la tensión superficial y la velocidad con la que se extrae el sustrato, esto se ve evidenciado en la ecuación 4 que describe ese comportamiento³⁷.

Ecuación 4. Determinación del espesor del recubrimiento mediante el proceso dip-coating

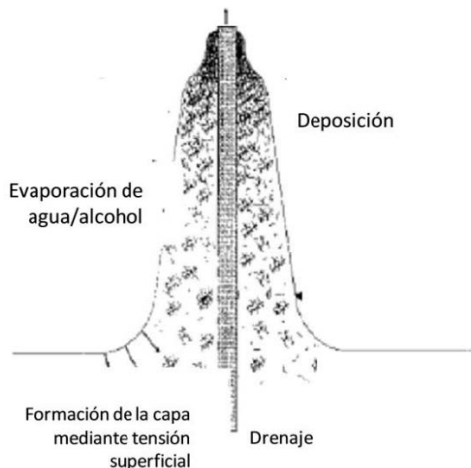
$$h = 0,94 * \frac{(n \cdot v)^{1/2}}{\gamma_{LV}^{1/6} * (\rho * g)^{1/2}}$$

Donde h corresponde al espesor de la película formada, n la viscosidad, v es la velocidad, γ_{LV} la tensión superficial entre el líquido y el vapor la cual para 20°C y agua es de 72.8 dyn* cm⁻¹ y ρ la densidad y g la gravedad.

De forma general, las capas que se obtienen mediante esta técnica de impregnación son finas, alrededor de los 50-200nm, tal como se observa el proceso en la figura 8; sin embargo, este espesor puede aumentar incrementando el número de inmersiones que se realizan, donde el proceso de secado-inmersión es importante, debido a que es vital retirar el solvente que se encuentra en la superficie, razón por la cual al terminar el proceso de inmersión es necesario que se realice un secado o una calcinación por un tiempo prolongado al sustrato y de esta manera garantizar la evaporación de los líquidos en la superficie.

³⁷ ALBELLA, José. Láminas delgadas y recubrimientos, preparación, propiedades y aplicaciones. Madrid, 2003.

Figura 8. Proceso Dip-Coating



Fuente. Trabajo de grado. Degradación de contaminantes emergentes mediante TiO_2 inmovilizado e irradiación solar [en línea] < https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis_Noelia_Miranda.pdf > [citado el 17 de noviembre de 2018]

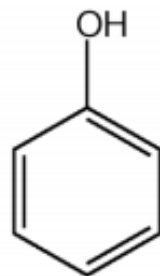
1.1.5 Fenol³⁸. El fenol o también llamado monohidrobenceno $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (figura 9), es un compuesto aromático que tiene unido un grupo hidroxilo. Este compuesto fue obtenido por primera vez en 1834 del alquitrán proveniente del carbón, donde inicialmente se le llamó ácido carbólico; sin embargo, este proceso de obtención fue el único hasta la primera guerra mundial, donde el método de síntesis era a partir de una sulfonación mediante ácido sulfúrico y óxido de azufre (III) y la hidrólisis del sulfonato.

El control de esta sustancia es de vital importancia, puesto que se absorbe por vía tóxica por lo que se producen quemaduras graves que incluso pueden ocasionar la muerte, puesto que la etapa inicial de contacto no se percibe sensación alguna, puesto que en ese momento actúa como analgésico local. Por otro lado, los vapores de fenol causan irritaciones, donde las exposiciones máximas según el NIOSH³⁹ es de $20\text{mg}/\text{m}^3$. La molécula del compuesto se observa a continuación:

³⁸ CABELLO, Santiago. Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO_2 modificado con metales de transición y sulfato. Tesis doctoral. Malaga: Universidad de Malaga, 2000. 31p

³⁹ Estados Unidos. National Institute for Occupational Safety and Health

Figura 9. Estructura química del fenol



Fuente. Biopolymers: A Natural Support for photocatalysts applied to pollution remediation [en línea] < <https://sci-hub.tw/10.1002/9783527808854.ch20> > [citado el 2 de diciembre de 2018]

El fenol es un compuesto químico tóxico y por ende sus niveles en fuentes hídricas debe ser controlado, debido a que a altas concentraciones (> 1g/L) presenta un riesgo para la salud; razón por la cual se debe tener una continua vigilancia, teniendo en cuenta que las principales consecuencias por su ingesta a largo plazo, son problemas cardiovasculares, problemas intestinales y de riñón, además de generar en algunas personas temblores musculares⁴⁰.

Por otro lado, esta sustancia es altamente corrosiva y moderadamente volátil a temperatura ambiente, es soluble en compuestos orgánicos como el alcohol, glicerol, petróleo, y en cantidades moderadas en agua, entre otros. Su comportamiento en fase acuosa es estable; sin embargo, en presencia de sustancias oxidantes fuertes es sensible y puede llegar a reaccionar formando productos como el dihidroxiBenceno, trioxiBenceno o quinonas, por su parte en contacto con sustancias como el hipoclorito de calcio puede generar explosiones fuertes⁴¹.

La existencia de este compuesto, proviene en gran parte de la industria de la refinación del petróleo y en algunos casos es sintetizado vía química. En algunos procesos es posible que el fenol se forme de forma indeseada y en bajas proporciones, donde en algunos casos es casi indetectable; sin embargo, cuando los niveles del aromático son elevados, se suelen remover mediante filtros de adsorción de carbón activado, aunque el inconveniente que este genera es el cambio periódico del material filtrante, por lo que lo usualmente utilizado es un tratamiento con filtros biológicos⁴².

⁴⁰ Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades. Fenol

⁴¹ IDEAM. Guía 1. {En línea}. {2 diciembre de 2018}. Disponible en: (<http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/018903/Links/Guia14.pdf>)

⁴² CORBITT Robert. Manual de referencia de la ingeniería ambiental. Mc Graw Hil, 2003

1.1.6 Difracción de rayos X (DRX)^{43 44}. La técnica de difracción de rayos x, tiene su fundamento en las interferencias ópticas que se generan cuando éstos son irradiados sobre la muestra a analizar, pues se difractan con un ángulo que difiere según la distancia interatómica, es importante mencionar que este procedimiento es no destructivo. Las aplicaciones de este método están en metales, minerales, polímeros entre otros materiales, donde el mayor objetivo es poder conocer la fase de cristalización y la identificación cualitativa de la composición mineralógica, debido a que permite conocer la posición en la que se encuentran los átomos, iones o moléculas, de forma que es posible conocer propiedades físicas y químicas del material. El equipo por el cual se realiza este análisis se muestra en la figura 10.

Figura 10. Equipo de difracción de rayos x



Fuente. UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. [en línea] <<http://ciencias.bogota.unal.edu.co/departamentos/fisica/servicios/laboratorios-y-taller/difractometria-de-rayos-x/>> [citado el 17 de noviembre de 2018]

1.1.7 Microscopia electrónica de barrido (SEM)⁴⁵. El fundamento de esta técnica superficial es poder emitir un haz de electrones, acelerando con energía de excitación de 0.2KV – 30KV y de esta forma poder determinar la morfología, topografía y composición de la muestra mediante una trayectoria de líneas paralelas, obteniendo unas imágenes de alta resolución, las muestras que son irradiadas con los electrones se pueden observar desde los centímetros hasta los

⁴³ Universidad Politécnica de Valencia. Servicios de microscopia

⁴⁴ HERNÁNDEZ, Miguel. Síntesis de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales. Caracterización del sólido

⁴⁵ HERNÁNDEZ, Miguel. Síntesis de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales. Caracterización del sólido

nanómetros, haciendo alto o bajo vacío y de esta manera permitir tener un análisis químico mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS). Para el análisis de esta técnica, es necesario que la muestra sea conductora o de lo contrario es necesario realizar un recubrimiento con metales preciosos, además los niveles de humedad deben ser mínimos. El microscopio electrónico de barrido se muestra en la figura 11.

Figura 11. *Equipo de microscopía electrónica de barrido*



Fuente: UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. [en línea] <<http://ciencias.bogota.unal.edu.co/departamentos/fisica/servicios/laboratorios-y-taller/microscopia-electronica-de-barrido/>> [citado el 17 de noviembre de 2018]

1.2 MARCO LEGAL

1.2.1 Resolución 3957 de 2009 Secretaria Distrital de Ambiente (SDA)⁴⁶. En esta normatividad se regulan los vertimientos que se generan únicamente en la ciudad de Bogotá, en la cual se estipulan las concentraciones de contaminantes máximas permisibles para generar vertimientos directamente en el alcantarillado, que para el caso propio de fenol el valor máximo permisible es de 0,2 mg/L.

⁴⁶ Resolución 3957. Secretaria Distrital de Ambiente, 2009.

1.2.2 Resolución 631 de 2015 Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS)⁴⁷. Esta resolución es aplicable en todo el territorio nacional, por lo que se tiene regulación de los vertimientos que se generan por las diferentes actividades industriales (agroindustrial, ganadera, servicios y otras actividades). Algunos parámetros que se evalúan en esta resolución resultan ser más restrictivos que los estipulados en la Resolución 3957; sin embargo, son de obligatorio cumplimiento los de la 631.

1.2.3 Decreto único reglamentario 1072 de 2015⁴⁸. En lo que concierne al Artículo 2.2.4.1.3 en los sistemas de gestión de seguridad y salud en el trabajo, pretende la generación de planes que cobijen la disposición de los residuos generados por la compañía, debido a que puede generar prácticas inseguras que afectan la seguridad de los integrantes de la empresa.

⁴⁷ Resolución 631. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2017.

⁴⁸ Decreto 1072. Ministerio del Trabajo, 2015.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este aparte se encuentran los procedimientos que se realizaron para llevar a cabo la degradación de fenol para la empresa Proicsa Ingeniería S.A.S., donde se producen residuos que contienen este compuesto aromático de forma mensual provenientes del laboratorio de aguas, con unas cantidades producidas variables, debido a que la demanda de análisis de este parámetro depende de los requerimientos por parte de los clientes; sin embargo, se tiene un dato promedio de 300 litros de residuos de fenol por mes.

Se realizó una caracterización al residuo de fenoles de Proicsa con el fin de conocer la concentración del compuesto aromático además de los parámetros que se estipulan en la resolución 631 de 2015 para la actividad económica de la empresa, y de esta manera poder realizar el proceso de degradación en el residuo. Este procedimiento se realizó tomando una muestra puntual en el bidón de almacenamiento del residuo de fenol, obteniendo de esta manera la cantidad de muestra necesaria para cada uno de los análisis realizados.

Adicionalmente, se analizó el efecto de la concentración inicial de fenol en la degradación, por lo que se prepararon unas soluciones de fenol de 10, 5, 3 y 0,5ppm, las cuales fueron sometidas a un proceso de degradación fotocatalítico en un fotorreactor de PVC junto con la muestra del residuo de Proicsa, mediante óxido de titanio (TiO_2) como catalizador, el cual fue sintetizado mediante la reacción de hidrólisis del tetrabutóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$) con una agitación de 400 y 1200 rpm y con pH de 2 y 4, obteniéndose en todos los casos una suspensión de color blanca, la cual fue el medio para realizar la inmersión con láminas de vidrio (sustrato) y lograr soportar el catalizador sobre su superficie, obteniéndose de esta manera 4 catalizadores con un área catalítica de 9cm^2 . Los procesos de degradación se llevaron a cabo para cada una de las soluciones de fenol y el residuo, con cada catalizador, con una réplica para este proceso, de modo que se realizaron 8 procesos de degradación de fenol para el residuo de la empresa y para cada solución preparada, donde se realizaron pruebas de determinación de fenol y DQO para conocer la eficiencia del proceso. Este proceso se llevó a cabo mediante un fotorreactor, cuyo volumen de muestra a degradar fue de 100ml, donde fue necesario tomar alícuotas de 1ml de muestra para determinar la concentración de fenol.

Finalmente, el catalizador que logró obtener los mejores resultados de degradación de fenol, se caracterizó mediante una prueba de difracción de rayos x (DRX) y una microscopía electrónica de barrido con espectroscopía por dispersión de energía (SEM-EDS).

2.1 CARACTERIZACIÓN DEL RESIDUO GENERADO POR PROICSA INGENIERIA

Los residuos generados por parte del laboratorio de aguas que corresponde a los análisis de fenol, son depositados en un bidón de capacidad de 1.5m³, donde es necesario conocer la composición de éste, de modo que se pueda conocer la cantidad de fenol que está presente y las demás sustancias que puedan actuar como interferencias en la degradación del fenol, por lo que para realizar la caracterización, se toma una muestra directa del bidón el cual fue previamente homogeneizado mediante agitación. Los procedimientos que se realizaron para la determinación de cada parámetro, se basaron en el standard methods, el cual es la referencia que toma el Instituto de hidrología, meteorología y estudios ambientales (IDEAM). Adicionalmente todos los análisis para la determinación de algún parámetro, se realizaron con los equipos idóneos y calibración metrológica.

Los parámetros analizados fueron los que le compete a Proicsa dar cumplimiento con la normatividad legal vigente, según la resolución 631 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, aun cuando no es objeto de estudio dar cumplimiento con la norma, los cuales fueron:

Los análisis que se desarrollaron para la determinación de fenol y DQO, se encuentran en la sección 2.6.2.1 y 2.6.2.2, respectivamente.

- **DBO₅ (incubación y electrometría):** El residuo de Proicsa fue sometido a agitación vigorosa por 2 horas mediante una bomba de burbujeo, con el fin de oxigenar la muestra. Posterior al proceso de aireación, la muestra se mezcla con soluciones estándar de sulfato de magnesio, cloruro de calcio y de hierro (III), además del medio de cultivo para DBO, dejando lo anteriormente mencionado por 5 días a temperatura constante (25°C) en una incubadora para su posterior medición mediante espectrofotometría.
- **Sólidos suspendidos (Método gravimétrico):** Para la determinación de este parámetro, se realiza el montaje de un proceso de filtración con un erlenmeyer y un embudo, por donde la muestra pasa a través de un filtro de fibra de vidrio reteniendo partículas en su superficie. El filtro es sometido a un proceso de secado a temperatura de 103-105°C durante 1 hora, y por una diferencia de peso del filtro antes y después de la filtración, da como resultado los sólidos suspendidos.
- **Sólidos sedimentables (Método volumétrico):** El residuo de Proicsa se vierte (1 litro) en un cono Imhoff, al cabo de 1 hora, se realiza la lectura del precipitado

que se generó en el cono, obteniendo de esta manera los sólidos sedimentables.

- Hidrocarburos totales (Método de extracción con Soxhlet): En un vaso de precipitado se disuelve la muestra con n-hexano, adicionalmente se agrega silica gel, tapando el recipiente con papel aluminio y manteniendo una agitación constante (agitación magnética) por 5 minutos. Posteriormente, esta solución es filtrada con papel filtro, el cual es lavado con 10ml de n-hexano, al igual que la silica; por lo que el solvente obtenido de la filtración es mezclado con el de lavado y se someten al proceso de destilación en un vaso de precipitado, hasta obtener una sequedad total. Los hidrocarburos serán la diferencia del peso del vaso de precipitado limpio y después de la destilación.
- Cianuro (Método colorimétrico): La muestra (25ml) se mezcla en un vaso de precipitado con las soluciones estándar de dihidrógeno fosfato de sodio, cloramina-T y con reactivo piridina-barbitúrico, lo cual se deja reaccionar por un tiempo de 8 minutos, donde se observa una coloración de la muestra, por lo que se determina la concentración de cianuro por un análisis de espectrofotometría.
- Cloruros (Método argentométrico): El residuo se titula con una solución estándar de nitrato de plata, con el fin de generar una precipitación de los iones plata y de esta manera los iones cloruro reaccionan para formar cloruro de plata (precipitado blanco). El nitrato de plata reacciona con los iones cromato (amarillo) de la solución indicadora, formando de esta manera un precipitado rojo (cromato de potasio), obteniendo de esta forma los cloruros presentes en la muestra.
- Sulfatos (Método turbidímetro): Se preparan los estándares de sulfatos, de 1000 y 100mg SO_4/L , además de tener un blanco de muestra (agua desionizada). Para las soluciones anteriormente mencionadas y junto con el residuo de Proicsa, se les adiciona una solución comercial Buffer A y se agita para tener homogeneidad, por lo que el blanco de muestra es llevado al turbidímetro. Para los estándares y el residuo se adiciona cloruro de bario y se agita por 60 +/- 2 segundos, al pasar este tiempo se deja en reposo cada muestra por 5 +/- 30 segundos. Se da la elaboración de una curva para determinar los cloruros, mediante la lectura en el turbidímetro del blanco de muestra y los estándares, de forma que, por la lectura en el turbidímetro para el residuo de fenol, se conoce la concentración de sulfato.

- Sulfuros (Método volumetría): Previamente se prepara una solución de zinc 2N y de hidróxido de sodio 6N, cuyas soluciones son agregadas a la muestra problema, donde se debe ajustar el pH a 9. Mediante la adición de estos compuestos se precipita sulfuro de zinc, la muestra se debe filtrar, cuyo precipitado recolectado en el filtro se le adiciona agua desionizada y adición en exceso de yodo, además de ácido clorhídrico. Lo anterior, se titula con una solución de tiosulfato de sodio al 0,025N, por lo que cuando el medio se torne amarillo claro, se adicionan gotas de suspensión indicadora de almidón y se continua con la titulación hasta que el color azul desaparezca.

2.2 SÍNTESIS DEL FOTOCATALIZADOR

El catalizador de óxido de titanio (TiO_2) que se utilizó para la degradación de fenol, se obtuvo mediante la reacción de hidrolisis del tetrabutoxido de titanio por acción del ácido acético, agua desionizada y etanol (reactivos de grado analítico), mediante una agitación controlada, dando como efecto una suspensión blanca⁴⁹, donde el pH y agitación son las variables que se tuvieron en cuenta en el proceso de síntesis, debido a que estas condiciones afectan la reacción de hidrolisis⁵⁰; por lo que las cantidades de tetrabutoxido, etanol y agua se mantuvieron de forma constante en el proceso, razón por la cual se desarrolló un diseño de experimentos para la síntesis del catalizador, cuyas variables fueron el pH (2 y 4) y la agitación del medio (400 y 1200rpm), de modo que se realizó un diseño experimental factorial de 2^2 .

La suspensión que se obtiene, es el medio en el cual se realizó la inmersión de las láminas de vidrio (sustrato), a las cuales se les hizo una adecuación con el fin de retirar impurezas que afecten la adherencia del catalizador sobre la superficie del material, en la sección 2.3 se muestra con más detalle este procedimiento.

A continuación, en la sección 2.2.1. se plantea el diseño de experimentos que se desarrolló para la obtención de las suspensiones de óxido de titanio, con los valores que se establecieron para el pH y la velocidad de agitación.

2.2.1 Diseño de experimentos para la síntesis del fotocatalizador. Para la síntesis del óxido de titanio se desarrolló un diseño de experimentos, variando el pH y la velocidad de agitación para la obtención de la suspensión catalizadora, dejando fijas las

⁴⁹ WANG Guanyu, XU Deping. Preparation of TiO_2 nanoparticle and photocatalytic properties on the degradation of phenol. En: IOP Conference series: Earth and environmental science Vol. 59 (2017).

⁵⁰ MISZCZAK Sebastian, PIETRYK Bozena. Anatase-rutile transformation of TiO_2 sol-gel coatings deposited on different substrates. En: Ceramics International (feb 2015).

cantidades de tetrabutoxido de titanio, etanol y agua. Se realiza la variación de estos parámetros, con el fin de determinar que variable afecta en mayor proporción la obtención del TiO₂ y por ende el catalizador, debido a que la degradación de fenol depende de la síntesis del dióxido de titanio. Las variaciones del pH y la velocidad de agitación, se realizaron debido a que éstas son las variables que tienen mayor importancia en la formación del óxido de titanio en las suspensiones, según los estudios realizados por Azeddine Bouarioua⁵¹ y Faezeh-sadat Razavi⁵², en los cuales se manejó un pH cercano a 2 con una velocidad de agitación 300 y 400 rpm, donde la mayor velocidad de agitación mostró tener mejores resultados para la síntesis del catalizador; adicionalmente manejaron un valor de pH cercano a 4 con una velocidad por encima de las 1000rpm, debido a que su objetivo era obtener la mayor cantidad de TiO₂ en las suspensiones de síntesis del catalizador.

Con lo anterior, se realiza un diseño de experimentos de 2² con una réplica, para un total de ocho experimentos a realizar para el residuo de Proicsa y para cada solución preparada de fenol, de forma que a 400 rpm se manejó un pH de 2 y 4 y a 1200 rpm un pH de 2 y 4⁵³, estos valores se determinaron según los estudios de Xiaodong Wang⁵⁴, con el fin llevar a cabo la reacción de hidrólisis del tetrabutóxido de titanio, por lo que es necesario un medio ácido para catalizar la reacción de hidrólisis, lo cual se demuestra en los estudios llevados a cabo por A.M. Guzmán, Y. Franco y colaboradores⁵⁵ y Yasser Ochoa, Yamileth Ortegón y colaboradores⁵⁶. En cuanto a la velocidad de agitación de la suspensión, ésta puede variar entre las 200 y 2000rpm, aunque a valores de velocidades bajas el tiempo de hidrólisis de la reacción es mayor, por su parte a velocidades altas las partículas de dióxido de titanio presentes en la suspensión tienden hacia las paredes del recipiente y por ende la película que se quiere en la lámina de vidrio puede tener espacios pobres

⁵¹ BOUARIOUA, Azeddine. Photocatalytic activities of TiO₂ layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl Orange as a model organic pollutant. Artículo científico. Annaba: Universidad de Badji Mokhtar, 2017. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona. Departamento de química

⁵² RAZAVI Faezeh-sadat. Sol-gel synthesis, characterization and electrochemical corrosion behavior of S-C-N- doped nano coating on copper. Artículo científico. Iran: Universidad de Kashan, 2017.

⁵³ SAUTHIER, Guillaume. Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones fotocatalíticas activadas mediante radiación UV o visible. Barcelona, 2012

⁵⁴ WANG, Xiaodong; SHI, Fang; GAO, Xiaoxia; FAN, Caimei y Huang, Wei. A sol-gel dip/spin coating method to prepare to prepare titanium oxide films. Artículo científico. Canadá: Universidad de Waterloo, Ontario, 2013.

⁵⁵ GUZMAN A.M., FERNANDEZ A.M., FRANCO Y. Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. En: ACAD. COLOMBIA.CIENCIA. Vol. 31, No. 121 (dic 2007)

⁵⁶ OCHOA Yasser, ORTEGON Yamileth, RODRIGUEZ Jorge. Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método solgel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. En: Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia. No. 52 (mar 2010)

en catalizador⁵⁷, razón por la cual la velocidad de agitación se fija en 400 y 1200rpm; sin embargo, no se tuvo un control o variación de la temperatura de la reacción de hidrólisis, por lo que se realizó a la temperatura ambiente del lugar, 18°C aproximadamente. El procedimiento que se realizó para la obtención de las suspensiones de dióxido de titanio, se muestra en la sección 2.2.1.1.

Una vez el TiO₂ es sintetizado, se soporta sobre láminas de vidrio (sustrato) realizando inmersiones (dip-coating) en la suspensión catalizadora hasta completar 12, de esta manera se genera una película homogénea de óxido de titanio sobre la superficie del sustrato⁵⁸. Es importante que para cada inmersión, el sustrato se lleve a una temperatura de 100-110°C para eliminar la humedad y/o algún solvente, debido a que éstos afectan la adherencia del catalizador⁵⁹.

En la tabla 2, se bosqueja en qué medida se varía el pH y la velocidad de agitación del medio.

Tabla 2. Variables para el desarrollo experimental

VARIABLE	CATALIZADOR 1	CATALIZADOR 2	CATALIZADOR 3	CATALIZADOR 4
Velocidad de agitación (rpm)	400	1200	400	1200
pH	2	2	4	4

Fuente. Elaboración propia

⁵⁷ MARCHI, María. Estudio de la transición sol-gel y de la estructura de geles de titanio con sondas fotofísicas. Buenos Aires, 2001. Tesis doctoral (doctor en ciencias químicas). Universidad de Buenos Aires.

⁵⁸ BAUTISTA, Jorge. Efecto del número de capas en las propiedades superficiales de recubrimientos Si/Ti/Zr obtenidos a partir de suspensiones sol-gel. Revista científica Guillermo de Ockham. Vol. 8. No. 2. (julio-diciembre de 2010); p. 1-8.

⁵⁹ VALENCIA Albeiro, CALLE Deisy, ARIAS Marcela. Evaluación del TiO₂ soportado en vidrio PYREX para degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos. En: Scientia et Technica año XVIII, Vol. 18, No. 3 (oct 2013).

2.2.1.1. Preparación de la suspensión de TiO₂ para obtener el catalizador. La obtención de las suspensiones de dióxido de titanio como se bosqueja en la figura 12, se realizó mediante los reactivos de alta pureza: Tetrabutoxido de titanio (Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄), ácido acético (C₂H₄O₂), etanol (C₂H₅OH) y agua desionizada (H₂O), las cuales son sustancias necesarias para llevar a cabo la reacción de hidrolisis del tetrabutoxido y de esta manera se consiguió el TiO₂ en suspensión, el cual será posteriormente impregnado en las láminas de vidrio. La utilización del ácido acético, se debe a su bajo costo, fácil acceso y porque no genera iones en el medio como sulfatos o cloruros como en el caso del ácido sulfúrico y clorhídrico respectivamente⁶⁰, que pueden estar en la superficie del catalizador y afectar negativamente la degradación del fenol.

La reacción de hidrolisis se llevó a cabo mediante la ayuda de una plancha de agitación magnética, la cual se observa en la figura 13.

El procedimiento que se desarrolló para realizar las suspensiones se basó en literatura⁶¹, donde el tetrabutoxido es el precursor del TiO₂, en algunos casos se utiliza butanol y ácido clorhídrico⁶² en la reacción de hidrolisis, aunque los mejores resultados se observan con etanol y ácido acético⁶³, además de los bajos costos de estos reactivos, el procedimiento se muestra a continuación.

Obtención del catalizador 1: En un vaso de precipitado se adiciona 4,2ml de etanol al 96%, disolver 10ml de tetrabutoxido de titanio al 97% en el alcohol, junto con 100ml agua desionizada y se somete a agitación durante aproximadamente 1 hora a 400 RPM con el fin de tener homogeneidad en la solución. Al alcanzar la completa solubilidad de los compuestos se ajusta el pH a 2 mediante ácido acético al 96% y se agita por 15 minutos.

Para el caso de la obtención de los catalizadores 2,3 y 4, el procedimiento es el mismo que el que se realizó para el caso del catalizador 1, modificando la velocidad de agitación y el pH del medio, tal como se estableció en el diseño de experimentos, tabla 1.

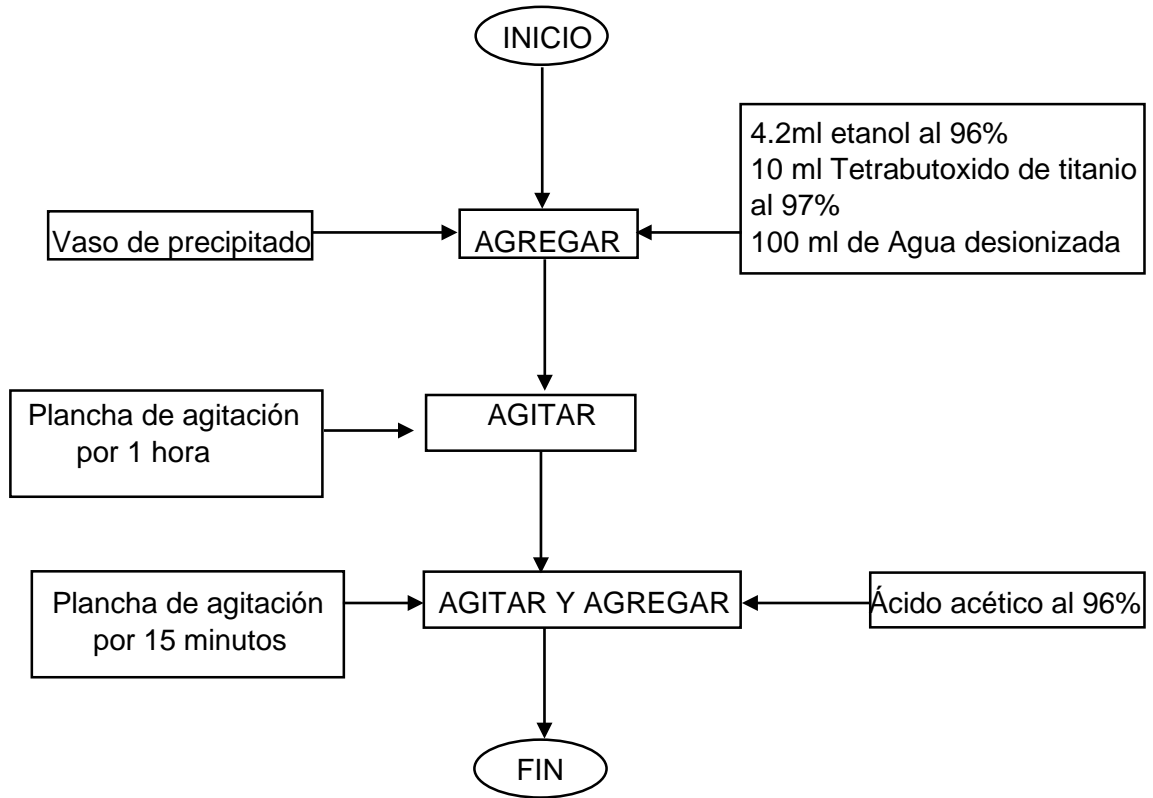
⁶⁰ AMIGO, Jordi. Caracterización de la degradación de sulfametazina mediante foto-fenton (POA's). Barcenola, 2008. Trabajo de grado. Universitat politècnica de Catalunya Barcelona Tech. Departamento de farmacología.

⁶¹ MISZCZAK, Sebastian y PIETRZYK, Bozena. Anatase-rutile transformation of TiO₂ sol-gel coatings deposited on different substrates. Artículo científico. Polonia: Institute of Materials Science and Engineering, Lodz, 2015.

⁶² WANG Jindi, GE Juanjuan. Design and sol-gel preparation of SiO₂/TiO₂ and SiO₂/SnO₂/SiO₂-SnO₂ multilayer antireflective coating. En: Applied Surface Science. Vol.; 422. 2017. p. 970-974

⁶³ SAUTHIER, Guillaume. Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones fotocatalíticas activadas mediante radiación UV o visible. Barcelona, 2012

Figura 12. Procedimiento general para elaborar una suspensión



Fuente. Elaboración propia

Figura 13. Preparación de la solución de Oxido de Titanio

Fuente. Elaboración propia

Es importante que la elaboración de la suspensión de TiO_2 se realice como se especifica en el procedimiento de preparación de la suspensión de TiO_2 , puesto que, de no hacerlo así, la solución puede solidificarse y causar inconvenientes en la elaboración del sustrato, tal como se evidencia en la figura 14, por lo que se debe agregar primero el tetrabutoxido de titanio y posteriormente el etanol.

Figura 14. Elaboración errónea de la suspensión de óxido de titanio

Fuente. Elaboración propia

2.3 ADECUACIÓN DEL SUSTRATO

Los sustratos que se utilizan para impregnar el catalizador pueden variar desde un material metálico (aceros inoxidable)⁶⁴, polímero (PVC, polietileno, entre otros)⁶⁵ y en la mayoría de ocasiones se implementa el vidrio, en perlas o láminas, debido a que es el material más económico y que ha presentado buenos resultados de adherencia de las películas catalizadoras⁶⁶, aunque las esferas presentan el inconveniente de la sujeción en un sistema reactivo. Por lo anterior, se realiza la impregnación de TiO_2 sobre láminas de vidrio, las cuales se lavan con agua

⁶⁴ REY Diana, VALENZUELA Eduard, NIÑO Martha. Preparación de películas delgadas de N- TiO_2 /304SS a partir de soles estables para la degradación de fenol por fotoelectrocatalisis usando luz visible. En: Revista Colombia de Materiales. No. 5. p. 257-262

⁶⁵ KIM Cho, UEMURA Takashi, KITAGAWA Susumu. Sol-gel synthesis of nanosized titanium oxide in a porous coordination polymer. En: Microporous and Mesoporous Materials. No. 195 (2014). p. 31-35.

⁶⁶ BOUARIOUA Azeddine, ZERDAOUI Mostefa. Photocatalytic activities of TiO_2 layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl orange as a model organic pollutant. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. No 5 (2017). p. 1565-1574

desionizada para retirar ciertas impurezas, seguido de una limpieza con etanol (96%) y acetona (99.5%) y de esta manera se retiran partículas que puedan afectar la adherencia del catalizador en la lámina. Finalmente, para tener la superficie del sustrato libre de interferencias, los vidrios se someten a un baño en una solución piraña⁶⁷, la cual se elaboró con una mezcla de 60ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 98% y 60ml de peróxido de hidrogeno (H₂O₂) al 30% como se muestra en la figura 15, donde las láminas se dejan en este medio alrededor de una hora con el fin de eliminar impurezas orgánicas en la superficie, seguido de un lavado con agua desionizada para retirar trazas de algún solvente. Es importante retirar la humedad o algún tipo de solvente, puesto que influyen negativamente en la impregnación del catalizador sobre el vidrio, razón por la cual, los sustratos se someten a un calentamiento⁶⁸ por 15 minutos a 110°C en una mufla Thermoly Furnace 48000 (figura 16).

Figura 15. Láminas de vidrio en solución piraña

Fuente. Elaboración propia

⁶⁷ PARDO, Catalina. Evaluación de la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio sensibilizado con colorantes naturales en la degradación de azul de metileno. Trabajo de grado. Bogotá: Fundación Universidad de América, 2017. 49 p

⁶⁸ R. Mechiakh; N. Ben Sedrine; J. Ben Naceur y R. Chtourou. Elaboration and characterization of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip-coating. Artículo científico. Tunez: Laboratoire de photovoltaïque et de semi-conducteurs, centre de recherche des sciences et technologies de l'Energie, 2011.

2.4 ELABORACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Una vez se realiza la adecuación del sustrato y se han preparado las suspensiones del catalizador, las láminas de vidrio se sumergen en ese medio acuoso por aproximadamente diez segundos⁶⁹ para asegurar una buena adherencia del TiO₂ en el sustrato. Al realizar esta primera inmersión, el vidrio se lleva a la mufla Thermoly Furnace 48000 por 15 minutos a 110°C para retirar parte de la humedad y solventes; de esta forma, el proceso de inmersión y secado se repite hasta completar 12 inmersiones para obtener una película homogénea del catalizador, debido a que para 10-12 capas se obtiene una degradación de fenol por encima del 80% según la investigación desarrollada por Wang Huijuan, Chu Jinyu y otros⁷⁰. Finalmente, el sustrato es llevado a calcinación mediante una mufla (figura 16) durante 2 horas a 600°C^{71 72}, por lo que con este tratamiento térmico se garantiza la forma de cristalización anatasas del óxido de titanio⁷³, el cual tiene la actividad catalizadora. El procedimiento en general se muestra en la figura 17.

⁶⁹ LUÉVANO Edith. Purificación de aire mediante oxidación fotocatalítica de gases contaminantes NO_x- estudio de los fotocatalizadores TiO₂ y ZnO.

⁷⁰ WANG Huijuan, CHU Jinyu. Analysis of TiO₂ Photocatalysis in a pulsed discharge system for phenol degradation. En: Journal of Electrostatic. No. 67 (2009); p. 886-889

⁷¹ POBLANO, Christian. Síntesis y caracterización estructural de películas de óxido de titanio. Trabajo de grado. México: Instituto politécnico nacional, 2010. 27p

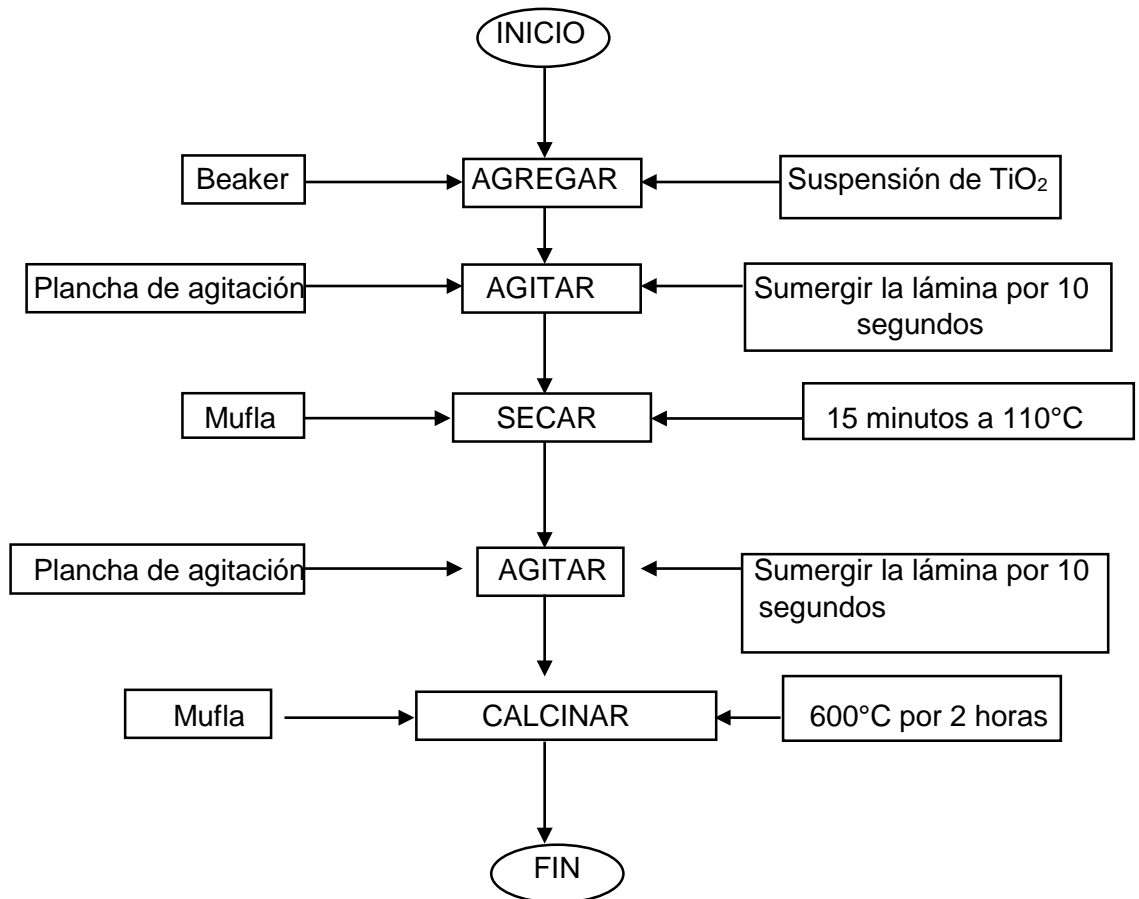
⁷² PARDO, Catalina. Evaluación de la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio sensibilizado con colorantes naturales en la degradación de azul de metileno. Trabajo de grado. Bogotá: Fundación Universidad de América, 2017. p. 50

⁷³ CABELLO, Santiago. Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato. Tesis Doctoral. Málaga: Universidad de Málaga, 2000.

Figura 16. Equipo utilizado para la calcinación de las láminas

Fuente. Elaboración propia

Figura 17. Procedimiento para elaborar las películas de TiO_2



Fuente. Elaboración propia

Es importante mencionar que el procedimiento anteriormente descrito en la figura 17 tiene como finalidad obtener los catalizadores 1,2,3 y 4 como se muestra en la figura 18, al igual que se debe realizar una réplica para corroborar los resultados que arrojen las láminas con el óxido impregnado, razón por la cual los catalizadores 1A, 2A, 3A y 4A corresponden al duplicado de la síntesis. Adicionalmente, el proceso de inmersión y secado se realiza 12 veces y finalmente la calcinación.

Figura 18. Lámina de vidrio impregnada con óxido de titanio

Fuente. Elaboración propia

2.5 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE FENOL

Proicsa analizó su base de datos y encontró que el valor de concentración más alto de fenol que se ha registrado en los análisis de fenol es de 0,2mg/L; sin embargo, se quiere conocer el efecto de la concentración inicial de fenol en la degradación del aromático, por lo que se prepararon soluciones de 10, 5, 3 y 0,5ppm, con el fin de conocer el comportamiento y poder ampliar su portafolio de servicios prestados y de esta manera crecer en el mercado. Se determinaron esos valores de concentración para las soluciones, debido a que se tuvo la proyección de posibles análisis de muestras con concentraciones altas de fenol y de esta manera tener una aproximación del comportamiento de degradación con esos valores del aromático.

La preparación de estas soluciones, consiste básicamente en pesar los cristales de fenol grado reactivo (C_6H_5OH) en miligramos, los cuales se aforan a 1 litro con agua desionizada, mediante la utilización de un balón aforado. Para este proceso es indispensable manejar protección respiratoria, puesto que los cristales de fenol emiten olores fuertes que pueden resultar irritantes o perjudiciales para la salud. Es importante mencionar que estas soluciones de fenol tienen únicamente el compuesto aromático, por lo que carecen de los demás componentes que contiene el residuo de Proicsa, por lo que es posible analizar el efecto de la concentración inicial del aromático en la degradación, puesto que no hay presencia de otras sustancias que puedan afectar la velocidad de reacción.

2.6 FOTODEGRADACION

Los procesos de degradación en los cuales esté involucrada una fuente de iluminación, ya sea ultravioleta o visible, son procesos de fotodegradación, los cuales tienen como finalidad generar o promover rompimientos moleculares de sustancias, que por lo general representan un problema de contaminación. Para este trabajo, se utiliza una luz led de radiación UV a una longitud de onda menor a 400nm⁷⁴ con el fin de ayudar a la degradación de fenol, un sistema de aireación y el catalizador de TiO_2 soportado, los cuales son adecuados a un fotorreactor, el cual se especifica a continuación en la sección 2.6.1.

2.6.1 Fotorreactor. Para la construcción del fotorreactor, se hace necesaria una sección de una tubería en PVC con sus respectivas tapas (inferior y superior)⁷⁵, cuyo bosquejo se ilustra en las figuras 19 y 20. El reactor en la parte superior, cuenta con una serie de agujeros, con el fin de suministrar agitación y oxigenación mediante una bomba de aireación, toma de alícuotas (muestreo), sujeción del catalizador/lámina y la radiación UV⁷⁶. El material con el que se diseñó el fotorreactor, evita pérdidas de la radiación y afectaciones a la salud de la persona que lo manipula, los materiales utilizados para la adecuación del reactor se encuentran en la tabla 3. De forma general el proceso de fotocatalisis que se lleva a cabo en el reactor, se describe teóricamente en la sección 1.1.2.

⁷⁴ GARCES Luis, MEJIA EDWIN, SANTAMARIA Jorge. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. En: Lasallista de Investigación (jun 2004).

⁷⁵ MEJDELL Thor, PETTERSEN Torbjørn. Modelling of industrial S-PVC reactor. En: Chemical Engineering Science. Vol. 54 (julio 1999). p. 2459-2466

⁷⁶ PARDO, Catalina. Evaluación de la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio sensibilizado con colorantes naturales en la degradación de azul de metileno. Trabajo de grado. Bogotá: Fundación Universidad de América, 2017. 40-45p

Figura 19. Bosquejo general del montaje del fotorreactor



Fuente.
REPOSITORIO
FUNDACIÓN
UNIVERSIDAD
AMÉRICA [en línea] <
<http://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/6373/1/6121948-2017-2-IQ.pdf>>
[citado el 17 de
septiembre de 2018]

Figura 20. Adecuación del fotorreactor



Fuente.
REPOSITORIO
FUNDACIÓN
UNIVERSIDAD
AMÉRICA [en línea] <
<http://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/6373/1/6121948-2017-2-IQ.pdf>> [citado el 8 de
mayo de 2019]

Tabla 3. Materiales utilizados para adecuación del fotorreactor

Accesorios	Característica
Luz led UV	Potencia de 3W
Resistencia	5V – 10 Ohmios
Cargador	5v – 1000 mA
Adaptador	---
Bomba de oxígeno	2,5 W – 60 Hz
Manguera	---

Fuente. Elaboración propia

Los materiales anteriormente descritos, garantizan un buen funcionamiento del sistema reactivo, donde la fuente de radiación UV, la aireación y el catalizador soportado en las láminas de vidrio cumplen la función de degradación del fenol.

2.6.2 Actividad fotocatalítica. La degradación de fenol se llevó a cabo en el reactor previamente adecuado (sección 2.6.1) para las soluciones preparadas del aromático y el residuo de Proicsa, se realizó en un tiempo de reacción de 3 horas⁷⁷. En este proceso, se determinó la concentración de fenol, al inicio y al pasar las tres horas de reacción, con el fin de comprobar si ocurrió o no una degradación del compuesto aromático. Una vez se verifica la disminución en la concentración del fenol, en ese mismo rango de tiempo se realiza una determinación de este compuesto en distintos intervalos de tiempo, con el fin de conocer el comportamiento de la concentración de fenol a medida que la reacción avanza, este proceso se realizó tomando alícuotas directamente del fotorreactor (todos los experimentos) y realizando el análisis mediante extracción con cloroformo y espectrometría (sección 2.6.2.1), con estos resultados se conoce el comportamiento de la concentración con el tiempo, por lo que es posible conocer la velocidad de reacción del sistema. La determinación de la velocidad de reacción, se llevó a cabo para el residuo de Proicsa y las soluciones de fenol que se prepararon, por lo que para cada una de estas muestras se analizó la velocidad de degradación con un orden de reacción de 0, 1 y 2 graficando la concentración, el logaritmo natural de la concentración y el inverso de la concentración versus el tiempo de reacción, respectivamente, obteniendo en cada caso coeficientes de correlación de linealidad, los cuales sirvieron para tener una aproximación del modelo cinético que tenía cada una de las degradaciones que se analizaron, dado que este proceso tiene una cinética de degradación elemental⁷⁸.

⁷⁷ FERNANDEZ, Leticia. Fotodegradación oxidativa de fenol con catalizadores TiO₂-C. Análisis de la respuesta fotoquímica de la dase carbonosa. Oviedo, 2012. Tesis doctoral. Universidad de Oviedo.

⁷⁸ CABELLO, Santiago. Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato. Málaga, 2000, 27p. Tesis doctoral. Universidad de Malaga.

Adicionalmente, como parámetro de verificación se determina la DQO por el método de reflujos cerrado y volumetría (sección 2.6.2.2), debido a que si existe una oxidación completa del aromático, la formación de CO₂ y H₂O son los productos de la reacción, pero si por el contrario el valor de la DQO permanece constante antes y después de la degradación el proceso de fotocatalisis no tuvo como productos finales agua y dióxido de carbono, por lo que un estudio realizado por Rebeca Abreu⁷⁹ y sus colaboradores de la Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda, hacen énfasis en una baja de la DQO cuando la oxidación de fenol es efectiva hacia gas y agua. Es importante mencionar que las soluciones de fenol preparadas y el residuo de Proicsa se sometieron al proceso de degradación con cada uno de los catalizadores sintetizados, por lo que se realizaron pruebas de determinación de fenol y DQO para cada proceso con cada catalizador, igualmente estos análisis se realizaron para las respectivas replicas.

2.6.2.1 Determinación de fenol. Las alícuotas que se tomaron del fotorreactor son de 1ml, las cuales se llevaron a un volumen final de 150ml mediante una probeta graduada, puesto que es la cantidad mínima para desarrollar el proceso de determinación de fenol. El límite de detección para este aromático en el laboratorio de Proicsa es de 0,002 mg/L, por lo que en caso de que la concentración de la muestra no sea detectable es porque la concentración que tiene la muestra, antes de la dilución es inferior a 0,3ppm, razón por la cual no resulta ser un problema hacer el factor de dilución. Para esta prueba de análisis, el procedimiento se muestra a continuación 80.

Para la determinación de fenol se requiere 150ml de muestra, esta cantidad se vertió en un embudo de decantación, la cual se mezcla con 5ml de una solución buffer de dureza, la cual se debe agitar para garantizar una buena homogeneidad en la solución. Posteriormente, a esta solución se agregó una papeleta (comercial) de polvo reactivo de fenol (contiene 4-aminoantipirina), y el reactivo de fenol 2 (contiene ferrocianuro de potasio), se homogeneizó mediante agitación circular. La operación anteriormente descrita arroja una tonalidad amarilla y se debe dejar por 15 minutos en reposo. Una vez pasa este tiempo, es necesario agregar 30ml de cloroformo, por lo que se necesita agitación suave y una ventilación del embudo, de no hacerlo se puede presurizar el embudo de decantación. Realizada la agitación, el embudo se soportó verticalmente, con el fin de permitir la decantación del cloroformo, por lo que, si hay presencia de fenol en la muestra, se observa una capa amarillo-ámbar, en el fondo del embudo.

⁷⁹ ABREU, Rebeca; PEROZO, Jesús; MARTINEZ, Cornelio y MORAN, Hector. Tratamiento de aguas residuales fenólicas de refinería por métodos electroquímicos. Artículo científico. Multiciencias. Julio, 2016, vol. 16 no.3., p.239-246.

⁸⁰ Procedimiento para análisis de fenoles, TEC-PRO-143-V2, Proicsa Ingeniería S.A.S.

Es importante introducir en la parte superior del embudo un tapón de algodón, con el fin de filtrar el agua y partículas suspendidas. Por último, se extrajo la capa amarilla-ámbar por la cual se determina la concentración de fenol, mediante espectrofotometría a una longitud de onda de 460nm.

2.6.2.2 Determinación de DQO. La determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) consiste en agregar 2 ml de la muestra a analizar a un vial de DQO (venta comercial), dicho vial es llevado a un termorreactor que debe ser precalentado hasta 150°C +/- 2°C con el fin de ubicar las muestras cuando se alcance esta temperatura e iniciar el proceso de digestión durante 2 horas. Una vez se cumple con el tiempo de reacción (2 horas), es necesario suspender el calentamiento de los viales y se permite que la temperatura descienda hasta 120°C, luego se toma cada vial y se agita varias veces hasta que el sedimento que se encuentra en el vial se mezcle completamente. Posteriormente el vial se deja en reposo hasta que alcance la temperatura ambiente y de esta manera realizar la determinación de DQO por espectrofotometría.

2.7. CARACTERIZACION DE LA LÁMINA DE VIDRIO IMPREGNADA CON TiO₂

Se realizó la caracterización al catalizador que alcanzó los mejores rendimientos en la remoción de fenol, mediante un análisis SEM-EDS para observar la homogeneidad y morfología de la película de óxido de titanio, además de conocer la composición elemental en la superficie. Por otro lado, se efectuó un análisis por DRX con el fin de determinar la fase de cristalización del TiO₂. Estos análisis se desarrollaron en los laboratorios de física de la Universidad Nacional de Colombia.

2.7.1 Microscopia electrónica de barrido mediante espectroscopia por dispersión de energía (SEM-EDS). Una vez se determina el catalizador que logró la mejor degradación de fenol, éste se caracteriza mediante las pruebas de microscopia electrónica de barrido (SEM) con análisis elemental, con el fin de conocer la morfología de la película y parte de la composición de la misma, la muestra debe estar con las mínimas condiciones de humedad y siempre se debe manipular con guantes para evitar trazas de grasa en la muestra, puesto que si no se cumple con estas especificaciones es posible que el equipo pueda sufrir daños. La muestra analizada no requiere ninguna adecuación específica, debido a que la superficie del material es conductora.

El procedimiento que se desarrolló para la prueba de SEM, consistió en enfocar sobre la lámina de vidrio un fino haz de electrones, el cual fue acelerado con 10KV de energía de excitación, permitiendo obtener información morfológica y topográfica mediante una serie de detectores del equipo. Por su parte, el análisis

EDS, se llevó a cabo enfocando sobre la lámina de vidrio un haz de electrones, el cual fue acelerado con 15KV de energía de excitación, de forma que se generó un desplazamiento sobre la superficie de la lámina, generando una trayectoria de líneas paralelas, de modo que estas señales son recogidas por el detector EDS, permitiendo realizar un análisis elemental de la muestra.

2.7.2 Difracción de rayos X (DRX). La lámina de vidrio con mejores resultados en la degradación de fenol, se le determinó la fase de cristalización mediante una prueba de difracción de rayos x. La muestra no requirió de una preparación anterior, debido a que su superficie es conductora.

El procedimiento para realizar esta prueba, consistió en irradiar la lámina de vidrio con radiación electromagnética con una longitud de onda de 1.54 \AA . Los rayos x que fueron irradiados en la muestra, se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas, por lo que es posible conocer la fase cristalina del sólido, debido a que se conocen las distancias entre átomos y por ende la red que estos forman, mediante un detector que analiza la difracción de los rayos x. Es importante mencionar, que los rayos x se generan en un tubo (cobre) de rayos x, el cual se operó bajo condiciones de vacío y se suministró un voltaje de 45KV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Según los procedimientos que se realizaron (sección 2), se obtuvo un reporte de la caracterización completa del residuo generado por Proicsa, al igual que el registro histórico de los últimos 2 años de las concentraciones promedio obtenidas en distintos análisis de fenol, de forma que se conoce la concentración inicial de fenol del residuo, por lo que se realizó la degradación de éste, obteniendo una reducción en la concentración del aromático y en la demanda química de oxígeno (DQO). Por su parte, las soluciones preparadas de fenol, se sometieron al proceso de degradación y se logró tener una remoción del aromático, al igual que en los valores de la DQO inicial y al final del proceso. Para todos los procesos de degradación, el tiempo óptimo de reacción fue de 3 horas.

Una vez se comprobó el catalizador que obtuvo los mejores resultados de degradación de fenol, se caracterizó mediante una microscopía electrónica de barrido con espectroscopia por dispersión de energía para conocer la morfología de la superficie del sustrato y la composición elemental del mismo. Así mismo, se realizó un análisis de difracción de rayos x cuantitativa para determinar la fase de cristalización del óxido de titanio.

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL RESIDUO GENERADO POR PROICSA

Con el fin de conocer la composición del residuo que se genera en el laboratorio de Proicsa, se realizó la caracterización de éste mediante los análisis que se desarrollaron en la sección 2.1, para los parámetros correspondientes a la actividad económica de Proicsa. La caracterización se realizó el 11 de noviembre de 2018, donde se realizó obteniendo una muestra del bidón donde se encuentra almacenado el residuo de la empresa. Los resultados de la caracterización se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Comparación de la caracterización del residuo de fenol de Proicsa con la norma

Parámetro	Resultado del análisis	Resolución 631 de 2015
pH	6,5	6,00 – 9,00
DQO (mg/L O ₂)	100	150,00
DBO (mg/L O ₂)	35	50,00
Solidos suspendidos totales (ml/L)	10	50,00
Solidos sedimentables (ml/L)	No detectable	1,00
Fenoles totales (mg/L)	0,25	0,20
Hidrocarburos totales (mg/L)	<0,001	10,00
Cianuro total (mg/L)	0.091	0,10
Cloruros (mg/L)	270	250,00
Sulfatos (mg/L)	260	250,00
Sulfuros (mg/L)	<0,001	1,00
Hierro (mg/L)	0,026	1,00
Cromo (mg/L)	0,15	0,10

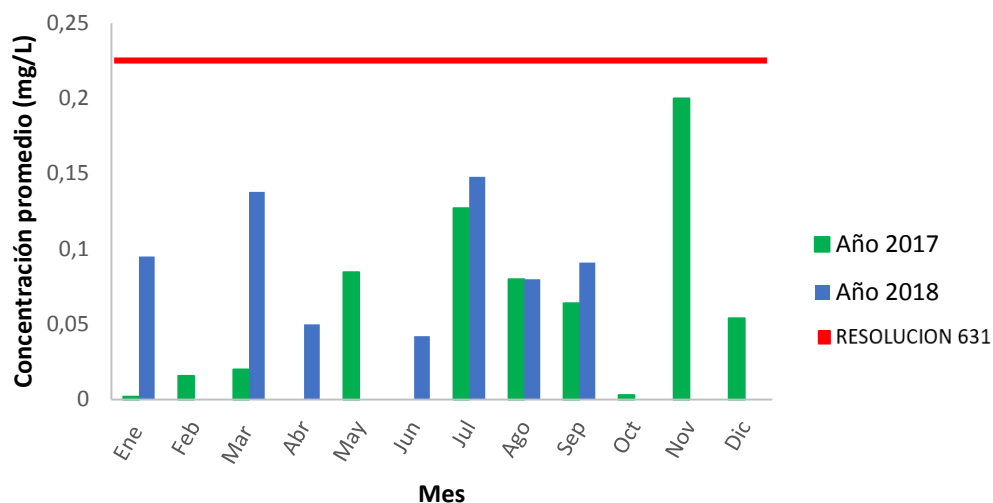
Fuente. PROICSA INGENIERIA. Resultado análisis.

Los resultados que se muestran en la tabla 4 son los pertinentes para la actividad económica de Proicsa, los cuales son los exigidos por la norma, Resolución 631 – artículo 15, aun cuando no se pretende dar cumplimiento con la legislación vigente en este trabajo; sin embargo, los parámetros de fenol, cloruros, sulfatos y cromo sobrepasan las concentraciones máximas permitidas por la norma, razón por la cual es justificable realizar el proceso de degradación del compuesto aromático. Por otro lado, es importante conocer los valores históricos (últimos 2 años) de los resultados de los diferentes análisis de fenol que se realizaron en Proicsa, con el fin de tener un promedio de las concentraciones por mes del aromático y determinar si se da o no cumplimiento con la norma vigente con los residuos provenientes de dichos análisis, en la tabla 5 se muestran los valores promedio de la concentración de fenol por mes para los 2 últimos años, donde estos valores de concentración corresponden a la estadística o seguimiento de los resultados obtenidos de los análisis de las diferentes muestras analizadas en el laboratorio interno.

Tabla 5. Concentración promedio de fenol

Mes	Concentración ppm - 2017	Concentración ppm - 2018
Ene	0,002	0,095
Feb	0,0157	<0,002
Mar	0,02	0,138
Abr	<0,002	0,05
May	0,0845	<0,002
Jun	0	0,042
Jul	0,127	0,148
Ago	0,08	0,08
Sep	0,064	0,091
Oct	0,003	--
Nov	0,2	--
Dic	0,054	--

Fuente. Elaboración propia

Gráfica 1. Concentración promedio de fenol

Fuente. Elaboración propia

En la tabla 5 y en la gráfica 1, se muestra el historial de las concentraciones promedio de fenol de los análisis que realiza Proicsa, donde para el mes de noviembre se registra un valor de 0,2mg/L, siendo la concentración más alta en el historial, por lo que esta concentración será de gran importancia para realizar el proceso de degradación de fenol para Proicsa. Las concentraciones que se obtuvieron para el historial son bajas, debido a que estas muestras provienen de aguas residuales industriales, que en muchas ocasiones y en distintas épocas del año pueden tener concentraciones bajas de fenol.

Una vez se realizan los análisis de fenol, estos residuos son los que se almacenan en el bidón de 1,5m³. A pesar que el registro histórico de la empresa no presenta concentraciones superiores a 0,2mg/L, la caracterización del residuo (ver tabla 4) arrojó un valor de 0,25mg/L para el fenol, debido a que según datos suministrados por Proicsa, en el bidón se arrojan en diferentes ocasiones patrones de fenol cuando se comprueba y/o actualiza la curva de calibración por requerimientos de acreditaciones, lo que ocasiona que la concentración de la mezcla homogénea del bidón se incremente.

No obstante, como ya se mencionó, uno de los objetivos para la empresa, es incursionar en nuevos tratamientos de vertimientos industriales, razón por la cual se realiza la degradación con otras concentraciones, debido a que por ejemplo actividades económicas como las relacionadas con la industria del petróleo, pueden generar vertimientos con altos contenidos de fenol, tal como lo menciona Florinella Muñoz en su publicación sobre efluentes de una refinería⁸¹, a partir de lo anterior, el objeto de estudio serán las concentraciones de 0,2, 3, 5 y 10ppm del compuesto aromático.

3.2 EVALUACION DE LA DEGRADACION DE FENOL

La degradación de fenol se comprueba mediante la determinación de su concentración en intervalos de tiempo, el cual requiere mediciones espectrofotométricas, razón por la cual es necesario construir una curva de calibración y de esta forma obtener la ecuación que permite mediante la lectura de la absorbancia de la muestra conocer la concentración de fenol. Las condiciones de disminución de fenol, para el caso de las soluciones preparadas y el residuo de Proicsa, fueron completamente iguales en lo concerniente a la temperatura del ambiente de degradación (18°C), la utilización de una lámina impregnada de catalizador y el volumen de muestra a degradar (100ml).

En la tabla 6, se muestran los datos para construir la curva de calibración.

⁸¹ MUÑOZ, Florinella y PAREDES, Anael. Descontaminación de fenoles en el efluente de una refinería ecuatoriana, mediante el uso de ozono y combinaciones con peróxido de hidrógeno. Artículo científico. Revista EPN. Octubre, 2014, vol. 34 no1, p. 1-6

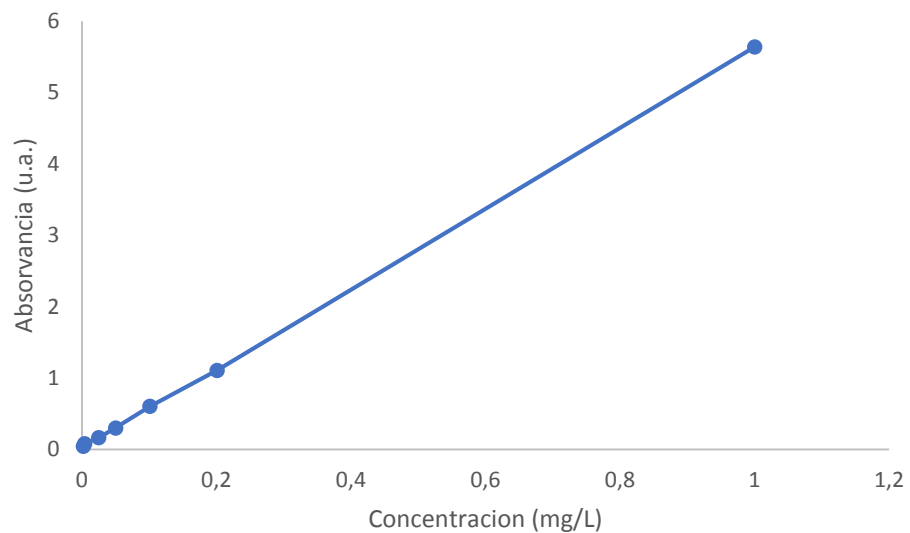
Tabla 6. Valores para curva de calibración del fenol

Estándar N°	Concentración (mg/L)	Absorbancia
1	0,002	0,044
2	0,004	0,083
3	0,025	0,166
4	0,050	0,303
5	0,101	0,605
6	0,201	1,110
7	1,000	5,639

Fuente. Elaboración propia

Con los datos anteriormente descritos, es posible graficar el comportamiento que tiene la absorbancia con la concentración de fenol.

Grafica 2. Curva de calibración para el fenol



Fuente. Elaboración propia

La ecuación de la curva se muestra en la ecuación 5.

Ecuación 5. Ecuación de la curva de calibración de fenol

$$Y = 5,602X + 0,03$$
$$R^2 = 0,999$$

Donde,

Y: Absorbancia

X: Concentración (mg/L ó µg/mL)

Conociendo la curva de calibración para el fenol, la cual tiene un factor de correlación cercano a uno, es posible determinar la concentración del compuesto mediante su proceso de análisis y su posterior lectura en el espectrofotómetro, si bien el rango de concentración que se utilizó para la elaboración de la curva de calibración está comprendido entre 0,002-1 ppm, al tener una concentración superior, es indispensable realizar una dilución de la muestra, la cual no debe superar las 100 veces (standard methods), con el fin de poder tener una lectura en el espectrofotómetro. Es importante que la concentración que se determina con ese factor de dilución, sea multiplicada por su correspondiente factor de concentración.

3.2.1 Degradación del residuo de Proicsa mediante fotocátalisis con TiO₂ impregnado. Según la caracterización previa que se realizó según el proceso de la sección 2.1, la concentración de fenol para esta muestra es de 0,25mg/L, la cual se sometió al proceso de degradación, mediante cada uno de los catalizadores previamente sintetizados. El tiempo de reacción que se llevó a cabo fue de 3 horas, donde al final de la reacción se determina concentración de fenol y de esta forma determinar si la reacción de oxidación ocurrió. Los resultados fueron:

Tabla 7. Datos de la degradación de fenol del residuo de Proicsa

Tiempo (h)	CONCENTRACION DE FENOL (ppm)							
	Catalizador 1	Catalizador 1A	Catalizador 2	Catalizador 2A	Catalizador 3	Catalizador 3A	Catalizador 4	Catalizador 4A
0	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250
3	0,138	0,141	0,104	0,106	0,175	0,170	0,126	0,124

Fuente. Elaboración propia

Los resultados obtenidos en la tabla 7, demuestran que en todos los casos ocurrió una degradación de fenol, puesto que en cada prueba se evidenció una disminución en la concentración, aunque el catalizador 2 según los resultados de las tablas 7, obtuvo la mayor degradación en comparación con los demás catalizadores en un tiempo de reacción de 3 horas, este resultado se confirma con el catalizador 2A que fue la prueba por duplicado que se realizó, lo que indica que la degradación fue mejor para el sistema donde actuó el catalizador 2, verificando de esta manera que manejando un pH de 2 en la preparación del catalizador y una agitación de 1200rpm se favorece la reacción de hidrólisis del tetrabutóxido de titanio (medio ácido) y un contacto íntimo entre los reactivos (velocidad de agitación), generando de esta manera homogeneidad en la mezcla^{82 83}.

⁸² GUZMÁN A.M, FERNÁNDEZ A.M., FRANCO Y. Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. Artículo científico. Tunja: Revista ACAD. Vol. 31, N. 121, 2007.

El porcentaje de la cantidad de fenol que fue removida del residuo de Proicsa, se observa en la ecuación 6.

Ecuación 6. Porcentaje de degradación para el residuo de Proicsa

$$\% \text{ degradacion de fenol} = \left(\frac{0,250\text{ppm} - 0,106\text{ppm}}{0,250\text{ppm}} \right) * 100$$

$$\% \text{ degradacion de fenol} = 57,6$$

La degradación de fenol para el residuo que se genera de los análisis de fenol de Proicsa, tiene una remoción ligeramente por encima del 57% al pasar tres horas de reacción, por lo que, para tener porcentajes de degradación superiores, los tiempos de reacción serian prolongados, debido a que estas reacciones tienen la mayor velocidad de reacción al iniciar la degradación ⁸⁴. Como parámetro de verificación de degradación del compuesto aromático, se determinó la DQO, puesto que en estas reacciones de oxidación se pueden generar compuestos que tengan afectaciones en la determinación de fenoles, los resultados fueron:

Tabla 8. Medición del parámetro de DQO para el residuo de Proicsa

Tiempo (h)	CONCENTRACION DQO (ppm)							
	Catalizador 1	Catalizador 1A	Catalizador 2	Catalizador 2A	Catalizador 3	Catalizador 3A	Catalizador 4	Catalizador 4A
0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
3	77,04	80,18	71,56	73,51	79,08	82,33	81,28	83,52

Fuente. Elaboración propia

La medición de la DQO para el residuo de Proicsa, se determinó para todas las degradaciones que se realizaron, obteniendo en todos los casos una disminución en este parámetro. Si bien, al cabo de las tres horas de reacción, el oxígeno que se requiere para oxidar la materia orgánica presente, no obtuvo valores inferiores a los 70mg/L, es posible que la remoción de fenol no haya sido efectiva, puesto que, para concentraciones de fenol de 0,25ppm se obtienen reducciones en la DQO cercanas al 70-80%⁸⁵. Por los resultados anteriormente descritos, es posible que no se hayan obtenido valores menores en la DQO, debido a los demás compuestos presentes en el residuo, generan afectaciones en la degradación del

⁸³ PABÓN Elizabeth, BORJA Sandra, Ordoñez Javier, Ramírez Alejandro. Síntesis y caracterización de óxidos mixtos de sílice-Titania preparados por el método sol-gel y tratamiento hidrotérmico. Artículo científico. Envigado: Revista EIA, 2013.

⁸⁴ CABELLO, Santiago. Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato. Málaga, 2000, 27p. Tesis doctoral. Universidad de Malaga.

⁸⁵ AZNATE Luis, CERRO Onix, OROZCO Angel. Degradación por fotocatalisis homogénea (foto-fenton) de efluentes líquidos contaminados con residuos de fenol. Cartagena, 2013. Trabajo de grado. Universidad de Cartagena, Facultad de Ingeniería.

fenol como lo son los iones sulfatos, cloruro, nitritos y nitratos, según el estudio realizado por Jordi Amigo⁸⁶.

Con los resultados de las tablas 7 y 8, se comprueba que la remoción del compuesto aromático se llevó a cabo, debido a que en estos dos parámetros ocurrió una disminución de concentración, donde en ambos casos el catalizador 2 obtuvo los mejores resultados. Comprobada la degradación, es importante analizar el comportamiento de ésta a medida que el tiempo de reacción avanza y de esta manera poder conocer la cinética que aplica a este sistema reactivo, por lo que al principio de la degradación se toman alícuotas cada 10 minutos, puesto que la velocidad de degradación es más rápida al comienzo del proceso y más lenta a medida que avanza la reacción. En la sección 2.6.2 se determinó que el tiempo de reacción era de 3 horas; sin embargo, la reacción se desarrolló hasta las 5 horas, con el fin de determinar si es viable o no, aumentar en 2 horas la degradación para obtener una mayor remoción de fenol. En la tabla 9 se muestra la evolución de la concentración de fenol con el tiempo.

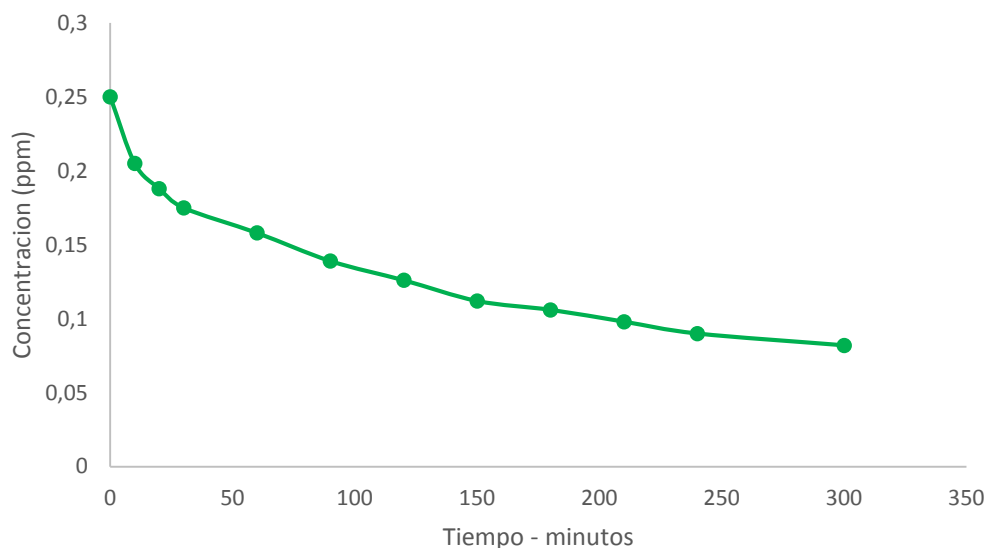
Tabla 9. Comportamiento de la concentración de fenol con el tiempo para el residuo de Proicsa

Tiempo (minutos)	Concentración (ppm)
0	0,250
10	0,205
20	0,188
30	0,175
60	0,158
90	0,139
120	0,126
150	0,112
180	0,106
210	0,098
240	0,090
300	0,082

Fuente. Elaboración propia.

⁸⁶ AMIGO, Jordi. Caracterización de la degradación de sulfametazina mediante foto-fenton (POA's). Barcenola, 2008. Trabajo de grado. Universitat politècnica de Catalunya Barcelona Tech. Departamento de farmacología.

Grafica 3. Disminución de la concentración de fenol para el residuo de Proicsa

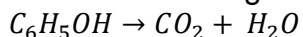


Fuente. Elaboración propia

Mediante la gráfica 3 se conoce el cambio de la concentración con el tiempo, al cabo de las tres horas de degradación se logra la mayor remoción de fenol, pasando de 0,25 a 0,106ppm, alcanzando un 57,6% de remoción de este compuesto. A medida que la reacción de degradación se lleva a cabo, la cantidad de fenol presente en la muestra disminuye, pero a una velocidad más baja, por lo que al cabo de 5 horas se logra una concentración final de 0,082ppm con un 67,2% de degradación, lo cual es bueno, sin embargo, se requirió un tiempo adicional de 2 horas, para incrementar este porcentaje en tan solo 9,6%, implicando un mayor tiempo y gastos operaciones adicionales, razón por la cual podría no ser recomendable llevar a cabo la reacción por 2 horas adicionales. Por otro lado, si se quiere dar cumplimiento con la normatividad legal vigente para el parámetro de fenol para el residuo generado por Proicsa, éste debe estar por debajo de los 0.2mg/L, razón por la cual el tiempo de reacción debe estar alrededor de los 20 minutos.

El estudio cinético que se realizó para el residuo de Proicsa, tuvo en cuenta la reacción de degradación que se muestra en la ecuación 7, la cual presenta un comportamiento de orden 0, 1 o 2⁸⁷, donde los productos de la reacción están enfocados a la formación de CO₂ y agua^{88 89}.

Ecuación 7. Ecuación de la degradación de fenol



Asumiendo que la reacción 7 tiene un orden cero, el modelo matemático que describe el comportamiento está en la ecuación 8.

Ecuación 8. Modelo matemático para una reacción de orden cero

$$[A]_t = -K * t + [A]_0$$

Donde;

[A]_t: Concentración en un instante de tiempo t

K: Constante de velocidad

t: Tiempo

[A]₀: Concentración inicial

Siguiendo este modelo, es necesario graficar la concentración en un tiempo “t” vs el tiempo de reacción, este comportamiento está reflejado en la gráfica 3, la cual no tiene un comportamiento lineal, con un coeficiente de correlación de R² 0,85, arrojando un valor inaceptable para una trayectoria lineal de datos, por lo que este orden de reacción no rige esta degradación.

Por lo anterior, se analiza un orden de reacción 1, el cual tiene el siguiente modelo matemático lineal, visualizado en la ecuación 9.

⁸⁷ NICHELA, Daniela. Estudio del mecanismo y la cinética de degradación de contaminantes aromáticos empleando reacciones tipo Fenton, Electro-Fenton y Foto-Fenton. La plata, 2011. Tesis doctoral. Universidad Nacional de la Plata.

⁸⁸AZNATE Luis, CERRO Onix, OROZCO Angel. Degradación por fotocatalisis homogénea (foto-fenton) de efluentes líquidos contaminados con residuos de fenol. Cartagena, 2013. Trabajo de grado. Universidad de Cartagena, Facultad de Ingeniería

⁸⁹ ÑUNGO Jury, CARRIAZO J.G. Degradación fotocatalítica de fenol empleando arcillas pilarizadas con Al-Fe y Al-Cu. En: ACAD. COLOMB. CIENC, Vol. 35, No. 136 (sep 2011)

Ecuación 9. Modelo matemático para una reacción de primer orden

$$\ln[A]_t = -K * t + \ln[A]_0$$

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_t}\right) = K * t$$

Donde;

$[A]_t$: Concentración en un instante de tiempo t

K: Constante de velocidad

t: Tiempo

$[A]_0$: Concentración inicial

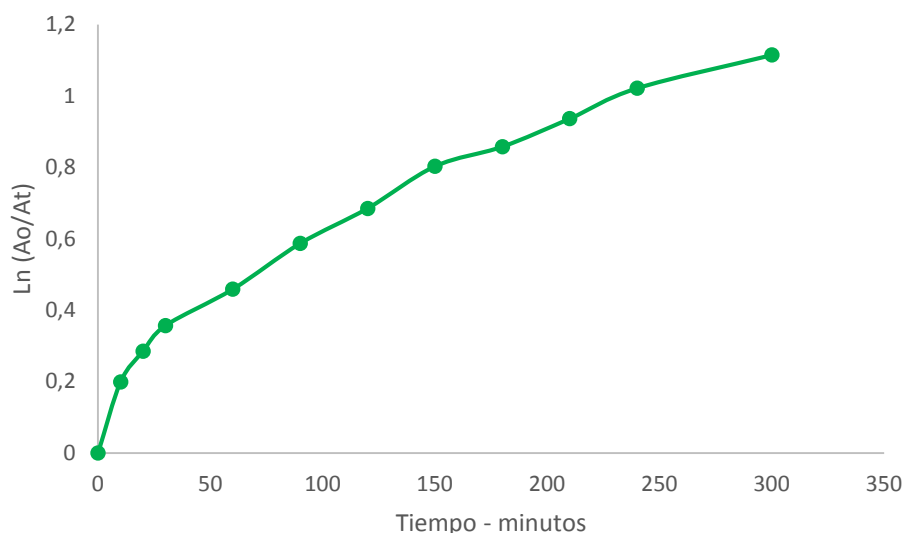
Asumiendo una reacción de primer orden, se determina el logaritmo natural de las concentraciones registradas en la tabla 9, por lo que estos resultados se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Evolución del Ln de la concentración con respecto al tiempo para el residuo de Proicsa

Tiempo (minutos)	Ln (A ₀ /A _t)
0	0
10	0.198
20	0.285
30	0.357
60	0.459
90	0.587
120	0.685
150	0.803
180	0.858
210	0.936
240	1.022
300	1.115

Fuente. Elaboración propia

Grafica 4. Cinética de primer orden de degradación para el residuo de Proicsa



Fuente. Elaboración propia

La ecuación 10 describe el comportamiento de la gráfica 4:

Ecuación 10. Ecuación cinética de primer orden para la degradación del residuo de Proicsa

$$Y = 0.0034X + 0.2037$$

$$R^2 = 0.941$$

$$\ln \left(\frac{A_o}{A_t} \right) = 0.0034 * t + 0.2037$$

La ecuación cinética de primer orden tiene un coeficiente de correlación de 0,94, que es un valor no aceptable, puesto que no representa una linealidad entre los datos, razón por la cual este orden de reacción no es aplicable para el residuo de Proicsa.

Por otro lado, se analiza un orden de reacción 2, cuyo modelo matemático lineal esta descrito en la ecuación 11.

Ecuación 11. Modelo matemático para una reacción de segundo orden

$$\left(\frac{1}{[A]_t} \right) = K * t + \frac{1}{[A]_o}$$

Donde;

$[A]_t$: Concentración en un instante de tiempo t

K: Constante de velocidad

t: Tiempo

$[A]_0$: Concentración inicial

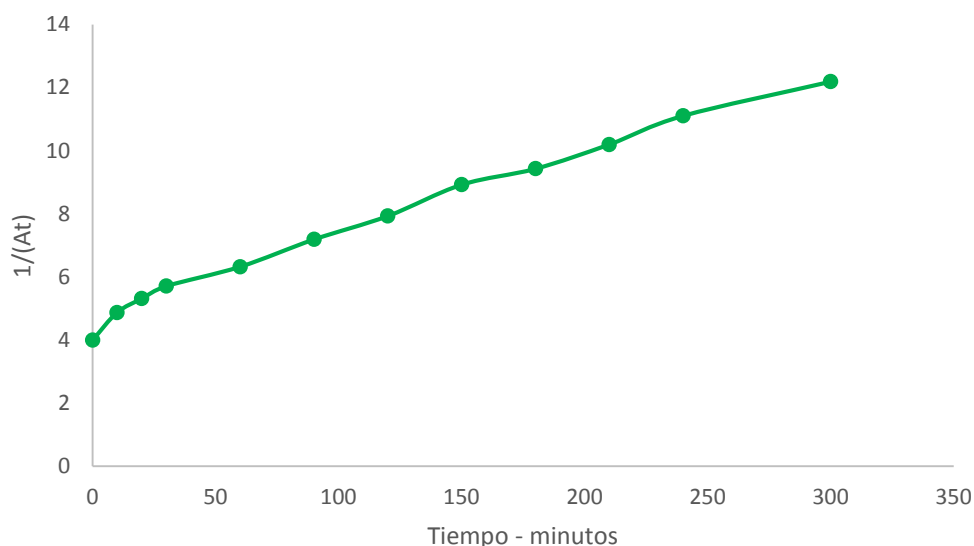
Mediante los datos de la tabla 9, se modifican con el fin de obtener los datos requeridos por el modelo de segundo orden de reacción, los cuales se observan en la tabla 11.

Tabla 11. Evolución del inverso de la concentración con respecto al tiempo del residuo de Proicsa

Tiempo (minutos)	$1/[A]_t$
0	4
10	4.878
20	5.319
30	5.714
60	6.329
90	7.194
120	7.936
150	8.928
180	9.433
210	10.204
240	11.111
300	12.195

Fuente. Elaboración propia

Grafica 5. Cinética de segundo orden de degradación para el residuo de Proicsa



Fuente. Elaboración propia

La ecuación 12 describe el comportamiento de la gráfica 5:

Ecuación 12. Ecuación cinética de segundo orden para la degradación del residuo de Proicsa

$$Y = 0.0263X + 4,6759$$

$$R^2 = 0.991$$

$$\left(\frac{1}{A_t}\right) = 0.0263 * t + 4,6759$$

Fuente. Elaboración propia

El comportamiento que tuvo la degradación del residuo de Proicsa, tiene un comportamiento que se acerca al de segundo orden, debido a que su ecuación de velocidad tiene un coeficiente de correlación de 0,991, lo que indica que el comportamiento de los datos presentan una linealidad, aun cuando la cinética teórica de degradación de fenol tenga un comportamiento teórico de primer orden⁹⁰, además de una remoción del compuesto aromático del 57,6% en un tiempo de reacción de 3 horas, siendo éste porcentaje bajo en comparación con los resultados que se obtuvieron en el estudio realizado por Jordi Amigo⁹¹, al

⁹⁰ LOPEZ, Sandra. Foto-degradación de fenol sobre catalizadores de TiO₂ y Mo/TiO₂. La metodología de superficie de respuesta como herramienta de optimización. Artículo científico. Manizales: Revista Scielo, 2014

⁹¹ AMIGO, Jordi. Caracterización de la degradación de sulfametazina mediante foto-fenton (POA's). Barcenola, 2008. Trabajo de grado. Universitat politècnica de Catalunya Barcelona Tech. Departamento de farmacología.

obtener cerca de un 75% de degradación. Los resultados anteriormente descritos, se pudieron ver afectados por las demás moléculas que componen el residuo de PROICSA, tales como los sulfatos y cloruros que afectan la degradación del compuesto aromático.

3.2.2 Degradación por fotocatalisis con TiO₂ impregnado de las soluciones preparadas. Con el fin de conocer el comportamiento de la degradación de fenol y el efecto que tiene la concentración inicial en el proceso de degradación, se prepararon soluciones de 10, 5, 3 y 0.5ppm del aromático (sección 2.5) , con la cual se realizó la remoción mediante los catalizadores previamente sintetizados (sección 2.2.1.1) para 3 horas de reacción⁹², por lo que al cabo de este tiempo se determinó la concentración de fenol y así determinar el catalizador que obtuvo la mayor degradación del compuesto en éstas soluciones. Es importante que la concentración inicial de las soluciones sea verificada, puesto que en el proceso de preparación de éstas se pudieron generar errores en el pesaje o al aforar la solución.

Los resultados de la degradación al cabo de 3 horas de reacción se muestran en las tablas 12-15

Tabla 12. Datos de la degradación para la solución de 10ppm de fenol
CONCENTRACION DE FENOL (ppm)

Tiempo (h)	Catalizador 1	Catalizador 1A	Catalizador 2	Catalizador 2A	Catalizador 3	Catalizador 3A	Catalizador 4	Catalizador 4A
0	12,510	12,510	12,510	12,510	12,510	12,510	12,510	12,510
3	0,544	0,548	0,449	0,456	0,603	0,589	0,483	0,479

Fuente. Elaboración propia

Tabla 13. Datos de la degradación para la solución de 5ppm de fenol
CONCENTRACION DE FENOL (ppm)

Tiempo (h)	Catalizador 1	Catalizador 1A	Catalizador 2	Catalizador 2A	Catalizador 3	Catalizador 3A	Catalizador 4	Catalizador 4A
0	5,273	5,273	5,273	5,273	5,273	5,273	5,273	5,273
3	0,448	0,455	0,379	0,384	0,492	0,503	0,421	0,415

Fuente. Elaboración propia

⁹² BALDION Bryan, GOMEZ Diana. Evaluación de la degradación de fenoles en solución acuosa mediante procesos fenton y complejo FE-EDTA a nivel laboratorio. Bogotá, 2013. Trabajo de grado. Universidad de la Salle. Facultad de Ingeniería.

Tabla 14. Datos de la degradación para la solución de 3ppm de fenol

Tiempo (h)	CONCENTRACION DE FENOL (ppm)							
	Catalizador 1	Catalizador 1A	Catalizador 2	Catalizador 2A	Catalizador 3	Catalizador 3A	Catalizador 4	Catalizador 4A
0	3,117	3,117	3,117	3,117	3,117	3,117	3,117	3,117
3	0,315	0,320	0,292	0,293	0,400	0,389	0,299	0,306

Fuente. Elaboración propia

Tabla 15. Datos de la degradación para la solución de 0,5ppm de fenol

Tiempo (h)	CONCENTRACION DE FENOL (ppm)							
	Catalizador 1	Catalizador 1A	Catalizador 2	Catalizador 2A	Catalizador 3	Catalizador 3A	Catalizador 4	Catalizador 4A
0	0,567	0,567	0,567	0,567	0,567	0,567	0,567	0,567
3	0,153	0,149	0,094	0,096	0,181	0,178	0,115	0,113

Fuente. Elaboración propia

Al determinar el valor de la concentración inicial de las soluciones, se comprueba el valor real de cada una, donde se obtuvo un valor diferente a la concentración teórica de las soluciones, debido a que se pudo generar una interferencia en el pesaje del fenol o en la cantidad de agua para alcanzar el volumen final deseado.

Por otro lado, las concentraciones que se determinaron al cabo de tres horas de reacción para cada uno de los sustratos y soluciones que se analizaron, el catalizador 2 resulta ser el mejor, puesto que presenta la menor cantidad de fenol al cabo de las 3 horas de reacción para todos los casos, donde este resultado es corroborado con el catalizador 2A que fue el duplicado de la prueba. Si bien los otros catalizadores realizaron una degradación de fenol, no resultan tener la menor concentración final de fenol, razón por la cual los catalizadores 2 son los de mayor importancia.

Según los resultados reportados en las tablas 12-14, al pasar un tiempo de reacción de 3 horas con el catalizador 2, no se obtienen concentraciones inferiores a 0,2mg/L que es el valor normativo estipulado por la resolución 631, aun cuando no se pretende dar cumplimiento; sin embargo, si se quiere dar cumplimiento con la norma es necesario que el proceso de degradación se lleve a cabo por un tiempo más prologando y determinar si se alcanza una concentración igual o menor a 0,2mg/L.

Para este caso, la soluciones a degradar no presentaban moléculas adiciones en su composición, por la cual la degradación en este sistema obtuvo concentraciones bajas de fenol en comparación con el valor inicial, puesto que no habían compuestos que afectaran la remoción del contaminante, en comparación con la degradación del residuo de Proicsa.

Las degradaciones máximas que se alcanzaron en un tiempo de reacción de 3 horas, se describen en la tabla 16.

Tabla 16. Porcentajes de degradación de las soluciones de fenol

Concentración teórica solución (ppm)	Concentración real solución (ppm)	Porcentaje de degradación (%)
10	12,51	96,41
5	5,27	92,81
3	3,12	90,63
0,5	0,57	83,42

Fuente. Elaboración propia

Los porcentajes de degradación de cada una de las soluciones, se calcularon mediante la ecuación 13, que se describe a continuación.

Ecuación 13. Determinación del porcentaje de degradación de fenol

$$\% \text{ degradación de fenol} = \left(\frac{\text{Concentración real inicial} - \text{Concentración final}}{\text{Concentración real inicial}} \right) * 100$$

Es evidente que la mayor parte del fenol fue degradado con más del 83% de remoción en todos los casos, sin embargo, es posible que no se haya degradado completamente el fenol y por el contrario en la medición de este parámetro, se hayan generado compuestos que afectan el procedimiento de determinación de la concentración de fenol⁹³, debido a que en la reacción de oxidación pueden formarse compuestos aromáticos como el cumeno, xileno, p-benzoquinona, entre otros⁹⁴, razón por la cual es necesario determinar la demanda química de oxígeno (figura 20), con el fin de tener un estimado de la cantidad de materia orgánica presente en la muestra al inicio y al final de la degradación. Adicionalmente, se evidencia en la tabla 15 que a medida que la concentración inicial de las soluciones disminuye, el porcentaje de degradación de fenol disminuye, por lo que presentan un comportamiento directamente proporcional, puesto que, a una mayor concentración a degradar se genera una saturación en el medio de fenol y los radicales hidroxilo pueden oxidar fácilmente la molécula orgánica, a diferencia de una concentración baja, debido a que una baja saturación en el medio del aromático en el medio resulta más complejo oxidar el compuesto⁹⁵.

Los resultados del análisis de DQO se muestran en las tablas 17-20.

⁹³ SUHADOLNIK Luka, POHAR Andrej. Mechanism and kinetics of phenol photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation in a TiO₂-nanotube fixed-bed microreactor. En: Chemical Engineering Journal. No. 303 (2016); p. 292-301.

⁹⁴ JAIMES, Leidy. Remoción de fenol utilizando catalizadores tipo hidrotalcita de Mg-Al, modificados con Co, Cu y Zn. Bogota, 2016. Trabajo de grado. Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales UDCA.

⁹⁵ VACCA Víctor, RINCON Nancy. Anaerobic treatment for the removal of phenolic compounds and saturated hydrocarbons. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo. Vol 31 No 3, 2008.

Tabla 17. Medición del parámetro de DQO para la solución de 10ppm de fenol
CONCENTRACION DQO (ppm)

Tiempo (h)	Catalizador 1	Catalizador 1A	Catalizador 2	Catalizador 2A	Catalizador 3	Catalizador 3A	Catalizador 4	Catalizador 4A
0	19,000	19,000	19,000	19,000	19,000	19,000	19,000	19,000
3	1,678	1,639	1,510	1,584	1,651	1,602	1,598	1,611

Fuente. Elaboración propia

Tabla 18. Medición del parámetro de DQO para la solución de 5ppm de fenol
CONCENTRACION DQO (ppm)

Tiempo (h)	Catalizador 1	Catalizador 1A	Catalizador 2	Catalizador 2A	Catalizador 3	Catalizador 3A	Catalizador 4	Catalizador 4A
0	11,186	11,186	11,186	11,186	11,186	11,186	11,186	11,186
3	1,852	1,864	1,756	1,800	1,818	1,825	1,902	1,879

Fuente. Elaboración propia

Tabla 19. Medición del parámetro de DQO para la solución de 3ppm de fenol
CONCENTRACION DQO (ppm)

Tiempo (h)	Catalizador 1	Catalizador 1A	Catalizador 2	Catalizador 2A	Catalizador 3	Catalizador 3A	Catalizador 4	Catalizador 4A
0	11,186	11,186	11,186	11,186	11,186	11,186	11,186	11,186
3	1,852	1,864	1,756	1,800	1,818	1,825	1,902	1,879

Fuente. Elaboración propia

Tabla 20. Medición del parámetro de DQO para la solución de 0,5ppm de fenol
CONCENTRACION DQO (ppm)

Tiempo (h)	Catalizador 1	Catalizador 1A	Catalizador 2	Catalizador 2A	Catalizador 3	Catalizador 3A	Catalizador 4	Catalizador 4A
0	11,186	11,186	11,186	11,186	11,186	11,186	11,186	11,186
3	1,852	1,864	1,756	1,800	1,818	1,825	1,902	1,879

Fuente. Elaboración propia

Figura 21. Muestras DQO para concentración de fenol de 10ppm



Fuente. Elaboración propia

Según los resultados obtenidos para la materia orgánica resumidos en las tabla 17-20, al cabo de las 3 horas de degradación, la DQO en todas las muestras se obtuvo una disminución en su concentración; sin embargo, los catalizadores 2 y 2A obtuvieron la menor concentración final en este parámetro, razón por la cual pone en evidencia junto con los resultados de fenol para estos mismos catalizadores, que la degradación del compuesto aromático fue efectiva, donde la utilización de un catalizador, el volumen a degradar de solución y la radiación fueron parámetros idénticos que se llevaron a cabo para todas las muestras. En la figura 21, el color de la muestra (solución de 10ppm) refleja la baja concentración de compuestos orgánicos, debido a que una coloración naranja da este indicativo, a diferencia de una tonalidad verde que hace notar la alta concentración de materia orgánica⁹⁶. Una vez se comprueba la degradación de las soluciones al cabo de 3 horas, se realiza el estudio de la cinética para cada una de las concentraciones, puesto que inicialmente se debía comprobar la disminución, debido a que la determinación de fenol requiere la utilización de reactivos que tienen restricción legal y por evitar costos adicionales.

Por lo anterior, se realiza el estudio de las velocidades de reacción para todas las soluciones preparadas, razón por la cual se determinó la concentración de fenol en diferentes intervalos de tiempo y de esta manera conocer la variación de la concentración a medida que el tiempo de reacción avanza. Los resultados de estas mediciones se describen a continuación en las tablas 21-24.

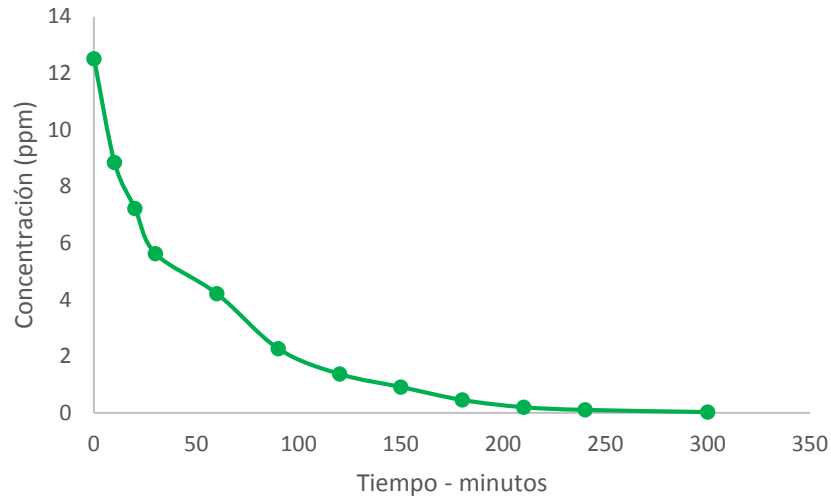
⁹⁶ Procedimientos internos de laboratorio. Proicsa Ingeniería S.A.S

Tabla 21. Comportamiento de la concentración con el tiempo para una solución de fenol de 10ppm

Tiempo (minutos)	Concentración (ppm)
0	12,510
10	8,851
20	7,224
30	5,628
60	4,215
90	2,271
120	1,373
150	0,914
180	0,456
210	0,201
240	0,105
300	0,028

Fuente. Elaboración propia

Grafica 6. Disminución de la concentración de fenol para la solución de 10ppm



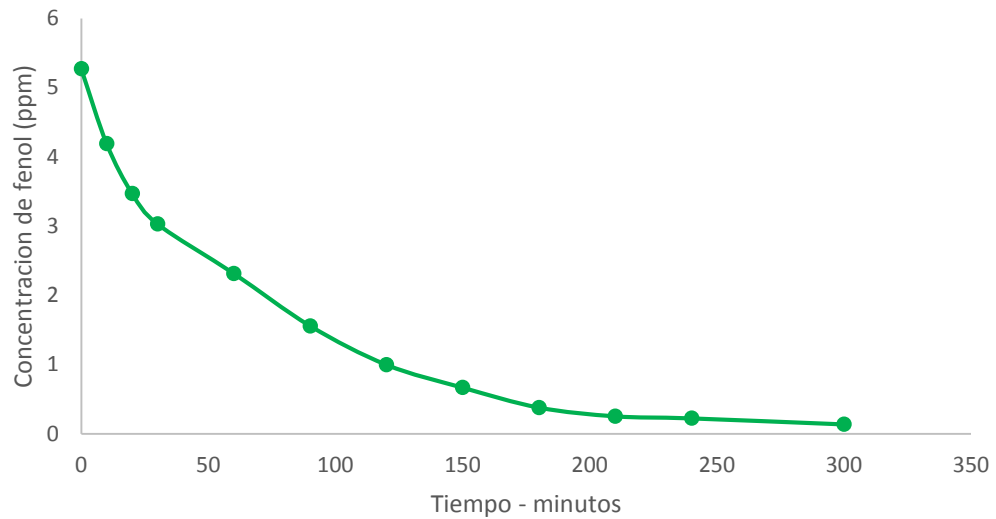
Fuente. Elaboración propia

Tabla 22. Comportamiento de la concentración con el tiempo para una solución de fenol de 5ppm

Tiempo (minutos)	Concentración (ppm)
0	5.273
10	4.191
20	3.472
30	3.031
60	2.316
90	1.559
120	0.998
150	0.667
180	0.379
210	0.253
240	0.223
300	0.136

Fuente. Elaboración propia

Grafica 7. Disminución de la concentración de fenol para la solución de 5ppm



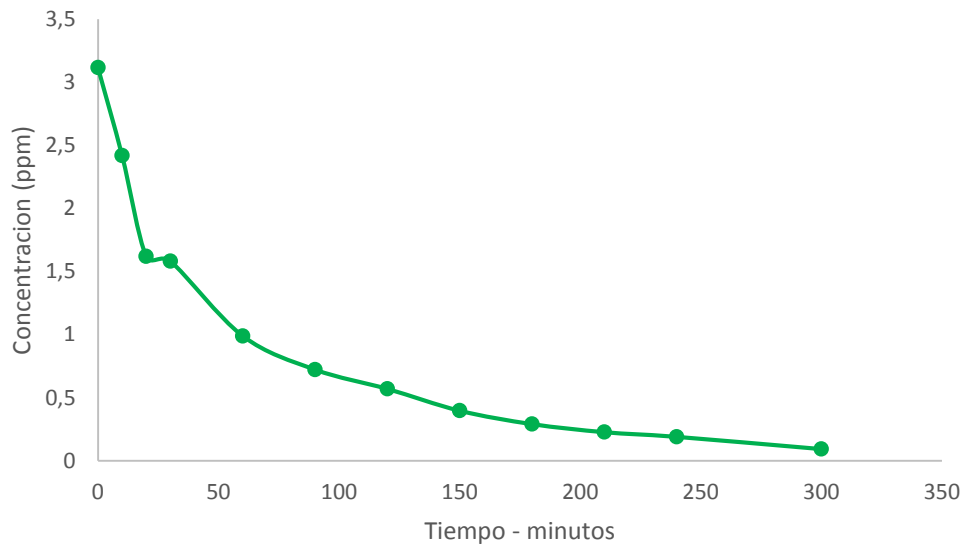
Fuente. Elaboración propia

Tabla 23. Comportamiento de la concentración con el tiempo para una solución de fenol de 3ppm

Tiempo (minutos)	Concentración (ppm)
0	3,117
10	2,421
20	1,622
30	1,584
60	0,991
90	0,724
120	0,571
150	0,398
180	0,292
210	0,228
240	0,191
300	0,094

Fuente. Elaboración propia

Grafica 8. Disminución de la concentración de fenol para la solución de 3ppm



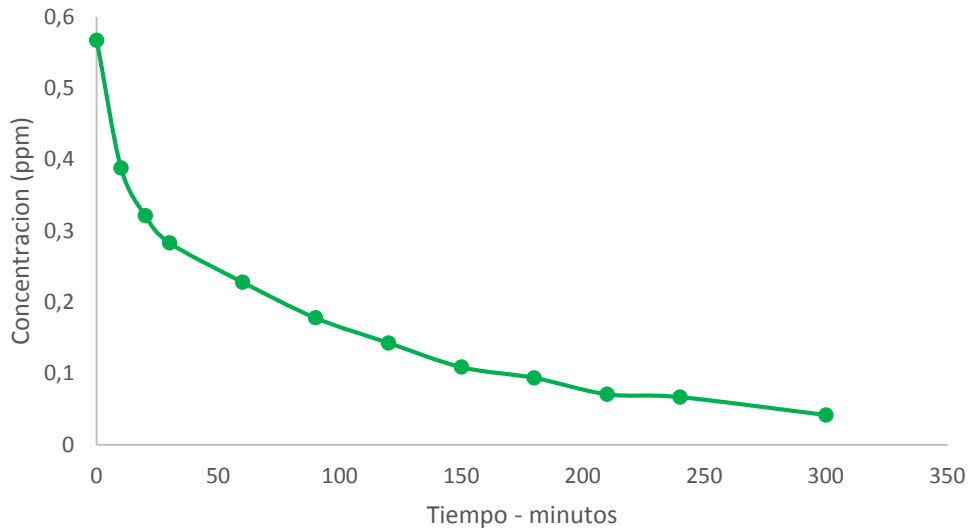
Fuente. Elaboración propia

Tabla 24. Comportamiento de la concentración con el tiempo para una solución de fenol de 0,5ppm

Tiempo (minutos)	Concentración (ppm)
0	0,567
10	0,388
20	0,321
30	0,283
60	0,228
90	0,178
120	0,143
150	0,109
180	0,094
210	0,071
240	0,067
300	0,042

Fuente. Elaboración propia

Grafica 9. Disminución de la concentración de fenol para la solución de 0,5ppm



Fuente. Elaboración propia

Por medio de la gráfica 6, se muestra el comportamiento de la concentración con el tiempo para la solución de 10ppm, donde la mayor degradación del aromático ocurre al cabo de una hora de reacción, partiendo de una concentración inicial de 12,51ppm a 4,215, logrando de esta manera un 66,3% de degradación; adicionalmente, si se quiere dar cumplimiento con la normatividad legal vigente (Resolución 631) para éste parámetro, el valor máximo permitido es de 0,2mg/L,

por lo que para lograr esta concentración el tiempo de reacción esta alrededor de tres horas y media. Para el caso de las soluciones de 5,3 y 0,5ppm, la mayor degradación de fenol se logra en una hora de reacción, con porcentajes de degradación de 56%, 68,21% y 60% respectivamente, donde los comportamientos de la concentración con el tiempo se observan en las gráficas 7-9. Sin embargo, si se quisiera dar cumplimiento normativo, aun cuando no es un objetivo del presente trabajo, los tiempos aproximados serian de cuatro horas y media, tres horas y media y 80 minutos para las concentraciones de 5,3 y 0,5ppm respectivamente.

Mediante las tablas 21-24 anteriormente descritas, en todos los casos se observa una disminución en la concentración de fenol a medida que el tiempo de reacción avanza, si bien se analizó hasta un tiempo de 5 horas, es importante determinar si es viable que se haya aumentado el tiempo de reacción en 2 horas, debido a que se comprobó la disminución del compuesto aromático en 3 horas. Teniendo en cuenta lo mencionado, se determinó el aumento en las 2 horas adicionales, el porcentaje de degradación de fenol, cuyos resultados se muestran en la tabla 25.

Tabla 25. Comparación de porcentajes de degradación

Concentración solución (ppm)	% Degradación para 3 horas de reacción	% Degradación para 5 horas de reacción	Incremento en el porcentaje de degradación
12,51	96,41	99,77	3,36
5,27	92,81	97,42	4,61
3,12	90,63	96,98	6,35
0,57	83,42	92,60	9,20

Fuente. Elaboración propia

Aumentar el tiempo de reacción hasta 5 horas, para todas las soluciones de fenol evidentemente la degradación se lleva a cabo; sin embargo, los incrementos en los porcentajes de degradación son relativamente bajos para aumentar en 2 horas el tiempo de reacción, lo que significaría un aumento del 66,67% en el tiempo de degradación, además de los costos operativos que se generan para obtener resultados bajos, razón por la cual no resulta viable aumentar el tiempo de degradación a 5 horas de reacción.

El análisis cinético para las soluciones de fenol, se realizó bajo las mismas consideraciones que se determinaron en la cinética del residuo generado por Proicsa (sección 3.2.1), por lo que se analizan los mismos ordenes de reacción y modelos matemáticos, por lo que se analizaron los tres órdenes de reacción, cuyas ecuaciones cinéticas se describen en la tabla 26.

Tabla 26. Ecuaciones de los órdenes de reacción

Concentración solución (ppm)	Cinética de orden cero	Cinética de primer orden	Cinética de segundo orden
12,51	$Y = -0,0353X + 7,793$	$Y = 0,0194X + 0,0204$	$Y = 0,0748X - 0,553$
5,27	$Y = -0,0159X + 3,746$	$Y = 0,0127X + 0,13$	$Y = 0,0214X - 0,599$
3,12	$Y = -0,0084X + 2,001$	$Y = 0,011X + 0,316$	$Y = 0,028X - 0,552$
0,57	$Y = -0,0014X + 0,370$	$Y = 0,008X + 0,351$	$Y = 0,0641X - 0,850$

Fuente. Elaboración propia

Tabla 27. Coeficientes de correlación de los órdenes de reacción

Concentración solución (ppm)	Cinética de orden cero	Cinética de primer orden	Cinética de segundo orden
12,51	$R^2 = 0,729$	$R^2 = 0,993$	$R^2 = 0,553$
5,27	$R^2 = 0,810$	$R^2 = 0,988$	$R^2 = 0,881$
3,12	$R^2 = 0,726$	$R^2 = 0,981$	$R^2 = 0,845$
0,57	$R^2 = 0,759$	$R^2 = 0,970$	$R^2 = 0,942$

Fuente. Elaboración propia

Mediante la tabla 27, se comparan los coeficientes de correlación, en los cuales los valores más altos los presentan las ecuaciones que tienen un comportamiento cinético de primer orden, debido a que las reacciones de orden 0 y 2 presentan valores inferiores, razón por la se asume una velocidad de reacción cercana a una cinética de primer orden para todas las soluciones de fenol.

Con la ecuación de velocidad de la solución con concentración real de 12,51ppm de fenol (ver tabla 26), se tiene un valor de la constante cinética de $0,0194\text{min}^{-1}$, la cual es comparada con el estudio llevado a cabo por Innocent Udom, Philip Myers y colaboradores⁹⁷, para una degradación con concentración inicial de 10ppm y la utilización de óxido de titanio como catalizador, cuyo valor de constante cinética fue de $0,0180\text{min}^{-1}$, lo que indica que se realizó una buena degradación de fenol,

⁹⁷ INNOCENT Udom, PHILIP MYERS. Optimization of photocatalytic degradation of phenol using simple photocatalytic reactor. En: American Journal of Analytical Chemistry. Vol. 5 (jul. 2014); p. 743-750

debido a la similitud entre estos datos. Para el caso de la concentración final con un valor de 0,456ppm con un tiempo de reacción de 3 horas, se comparó con el estudio que realizó Diana Gómez y Bryan Baldion, donde las condiciones de degradación fueron para una solución de 10ppm y con 3 horas de reacción mediante TiO_2 y radiación uv, obteniendo de esta manera una concentración final de 0,2ppm, debido a que esta investigación se realizó con adición de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) como sustancia activa generadora de radicales hidroxilo, razón por la cual se obtuvo una mejor degradación del compuesto aromático⁹⁸. Por su parte, la ecuación de la solución de concentración real de 5,27ppm también muestra un comportamiento con aproximación a una cinética de primer orden, como era de esperarse, debido a que la degradación fotocatalítica de fenol es de primer orden, cuando la concentración inicial del aromático es inferior a las 100ppm⁹⁹.

Al igual que en los casos anteriores, donde la cinética de degradación es de primer orden, las soluciones con concentraciones reales de 3,12 y 0,57ppm presentan ese comportamiento, por lo que según el estudio realizado por Daniela Nichela, la reacción de degradación de los compuestos fenólicos es de primer orden, donde estudió la cinética y el mecanismo de reacción de diferentes aromáticos¹⁰⁰, por otro lado según la experimentación que se realizó en el estudio de Katherine Villamarin, se determinó una velocidad de reacción de primer orden para la degradación de fenol, con TiO_2 adherido electroquímicamente, puesto que la reacción de éste aromático posee este comportamiento¹⁰¹.

Con respecto a los resultados de las soluciones preparadas en la prueba de fenol, para los catalizadores 1, 3 y 4, los resultados de la degradación de fenol fueron ligeramente cercanos a los obtenidos por el catalizador 2 (mejor resultado) en todas las pruebas que se realizaron; sin embargo, en todos los casos los resultados del catalizador 4, fueron los más próximos al catalizador 2, donde su síntesis fue a condiciones de pH 4 y una velocidad de agitación de 1200rpm, por lo que en comparación con el catalizador 2 que tuvo los mejores resultados de

⁹⁸ GOMEZ Diana, BALDION Bryan. Evaluación de la degradación de fenoles en solución acuosa mediante procesos fenton y complejo FE-EDTA a nivel de laboratorio. Bogotá, 2013. Trabajo de grado. Universidad de la Salle. Facultad de Ingeniería.

⁹⁹ CABELLO, Santiago. Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO_2 modificado con metales de transición y sulfato. Tesis doctoral. Malaga: Universidad de Malaga, 2000.

¹⁰⁰ NICHELA, Daniela. Estudio del mecanismo y la cinética de degradación de contaminantes aromáticos empleando reacciones tipo Fenton, Electro-Fenton y Foto-Fenton. La plata, 2011. Tesis doctoral. Universidad Nacional de la Plata.

¹⁰¹ VIALLMARIN Katherine, VILLAMARIN Jackie. Degradacion de fenoles presentes en las descargas de aguas residuales de la refineria de shushufindi mediante fotodegradacion utilizando oxido de titanio. Riobamba, 2017. Trabajo de grado. Escuela superior politécnica de Chimborazo. Facultad de ciencias.

degradación para un tiempo de reacción de tres horas, es más relevante el pH en el medio de preparación de la suspensión^{102 103}, debido a que se mantuvo constante la velocidad de agitación en ambos casos y la suspensión con menor pH tuvo los mejores resultados de degradación. Para el caso de las suspensiones 1 y 3, se logró una degradación de fenol al igual que en los otros casos, salvo que sus resultados no fueron los mejores en comparación con los del catalizador 2, puesto que en esos casos las suspensiones de síntesis manejaron un pH de 2 y 4 respectivamente, donde la velocidad de agitación se mantuvo constante en 400rpm; sin embargo, los catalizadores obtenidos mediante la suspensión 3, tuvieron la concentración final de fenol más alta con respecto a las obtenidas por los catalizadores 2 (mejor resultado), lo que evidencia nuevamente que la suspensión que trabaja a pH 2 resulta ser el mejor medio para la obtención de dióxido de titanio (catalizador 1).

Las degradaciones que fueron estudiadas, en todos los casos se obtuvo una remoción superior al 50% al pasar un tiempo de reacción de una hora, lo que indica que hasta este tiempo, la remoción de fenol tuvo la mayor velocidad, caso contrario al pasar este tiempo, donde la concentración de fenol disminuía, pero a una velocidad inferior, donde el mismo comportamiento se observa en la investigación que realizaron Gonzalo Cuauhtemoc, Aida Vargas y otros, cuya degradación tiene la mayor velocidad en los primeros 60 minutos, tiempo después la velocidad disminuye¹⁰⁴, logrando al final de este proceso una degradación total por encima del 80% con un tiempo de reacción de 3 horas, a excepción del residuo de Proicsa que tuvo un porcentaje del 54,4% puesto que esta muestra contiene iones sulfatos (según caracterización del residuo, sección 3.1) que actúan como interferencias en la degradación, ocasionando que ésta sea más lenta, razón por la cual en este caso la velocidad de reacción tuvo un orden de reacción de 2, debido a que las soluciones de fenol no tenían ningún tipo de interferencia que afectara el orden de reacción de la degradación, puesto que eran una solución de agua destilada y cristales de fenol. Adicionalmente, a medida que la solución a degradar disminuye la concentración inicial, su porcentaje de remoción de fenol tiene el mismo comportamiento, donde este efecto se obtuvo en el trabajo de investigación de Diana Gómez y Bryan Baldion¹⁰⁵, debido a que a

¹⁰² ALI Shima. Synthesis, Characterization and applications of nano-structured Sol-Gel coating. En: Elsevier (2018). Cairo; p. 1-9.

¹⁰³ COTOLAN. Sol-gel synthesis, characterization and properties of TiO₂ and Ag-TiO₂ coating on titanium substrates. En: Surface & coatings technology; p. 1-33.

¹⁰⁴ CUAUHTEMOC Gonzalo, VARGAS Aida. Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO₂. En: Revista internación de contaminación ambiental. Vol. 27. No. 1 (feb 2011).

¹⁰⁵ GOMEZ Diana. BALDION Bryan. Evaluación de la degradación de fenoles en solución acuosa a nivel de laboratorio. Trabajo de grado. Universidad de la Salle. Facultad de ingeniería.

concentraciones altas de fenol los radicales hidroxilo reaccionan con la mayoría de moléculas de fenol, puesto que hay una interacción íntima, caso contrario en soluciones con bajas concentraciones, puesto que los radicales hidroxilo se difunden en la muestra y la interacción es poca¹⁰⁶.

En la determinación de DQO, en todas las soluciones analizadas, este parámetro de verificación de degradación de fenol, mostró una disminución en su concentración, debido a que, si el proceso de remoción del compuesto aromático genera compuestos intermedios de la oxidación, la cantidad de materia orgánica presente en la muestra se mantendría igual, ya que solo cambia la molécula presente en la solución. Los resultados de DQO en las pruebas que realizaron Gonzalo Cuauhtemoc, Aida Vargas y otros, tienen una disminución a medida que la degradación de fenol se lleva a cabo¹⁰⁷, al igual que el estudio realizado por Clementina Ramírez, donde la remoción de fenol se expresa en el porcentaje de reducción de la DQO¹⁰⁸.

De forma general las degradaciones que se llevaron a cabo para las soluciones preparadas de fenol, mostraron resultados por encima del 83% de remoción de fenol para un tiempo de reacción de 3 horas, por lo que la mayor parte del compuesto aromático se eliminó de la muestra. Por su parte la degradación que se realizó para el residuo de Proicsa, tuvo una reducción del 54,4% en las 3 horas de reacción, debido a que los sulfatos, cloruros y posibles nitratos y nitritos presentes en el medio generaron afectaciones en la degradación del aromático, razón por la cual Proicsa puede ofrecer el servicio de tratamiento de aguas con fenol, puesto que se obtuvieron buenos resultados de degradación; sin embargo, es importante que el vertimiento a tratar tenga una caracterización previa y determinar si en su composición tiene sulfatos, nitratos y nitritos, puesto que estos iones repercuten en la velocidad de degradación de fenol, generando de esta manera tiempos de reacción prolongados.

3.3 IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA FOTOCATALÍTICO EN EL LABORATORIO DE PROICSA INGENIERÍA S.A.S

Mediante los resultados obtenidos en la sección 3.1 y 3.2, se evidencia que el sistema de fotocatalisis que se implementó para la degradación de fenol, logra

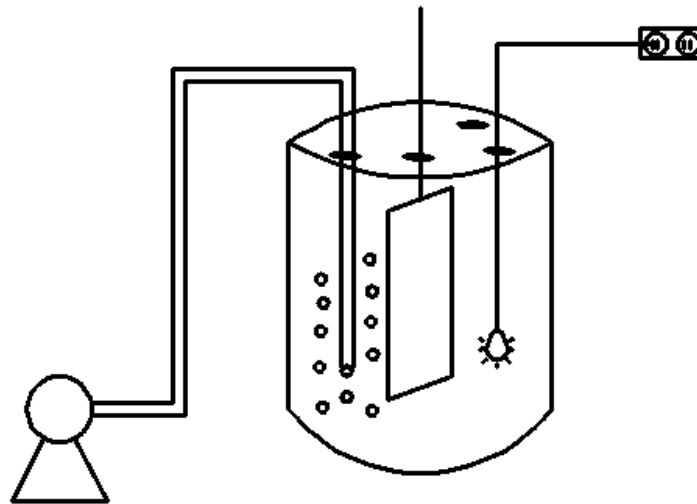
¹⁰⁶ CABELLO, Santiago. Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato. Málaga, 2000. Tesis doctoral. Universidad de Málaga.

¹⁰⁷ CUAUHTEMOC Gonzalo, VARGAS Aida. Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO₂. En: Revista internacional de contaminación ambiental. Vol. 27. No. 1 (feb 2011).

¹⁰⁸ RAMIREZ, Clementina. Oxidación de fenoles con peróxido de hidrogeno y ozono. México, 2002. Artículo científico. Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.

disminuir la concentración de este compuesto aromático tanto en el residuo de la empresa, como en las soluciones preparadas, por lo que resulta técnicamente viable implementar este sistema de tratamiento para tratar los residuos de la empresa y evitar contratación de terceros para realizar la adecuada disposición. Es importante destacar, que las actividades de tratamiento de residuos se realizan aproximadamente cada 3 meses. El montaje general del proceso, se observa en la figura 22.

Figura 22. Montaje general para la implementación del fotorreactor en Proicsa



Fuente. Elaboración propia

Por lo anterior, los materiales y el costo de los mismos que se requieren para implementar el sistema se describen en las tablas 28 y 29.

Tabla 28. Gastos de inversión inicial

Material y/o proceso	Costo (\$)
Tanque de PVC (1m ³)	390.000
Bomba manual de succión	150.000
1 Bomba de aireación	430.000
Lámparas de radiación uv	70.000
Vidrio	120.000
Obtención del catalizador	400.000
Tubería y accesorios	80.000
Gastos adicionales	100.000
TOTAL GASTOS	1.740.000

Fuente. Elaboración propia

Tabla 29. Estimación gastos operaciones anuales

Servicio y/o actividad	Costos (\$)
Consumo eléctrico (1 día cada 3 meses)	300.000
Acciones de mantenimiento (1 vez cada 6 meses)	300.000
Mano de obra (4 días al año)	200.000

Fuente. Elaboración propia

La disposición y gestión de los residuos generados por los análisis de fenol de Proicsa, actualmente se entregan a la empresa gestora “ECOENTORNO”, la cual genera un costo de 1.200 pesos colombianos por cada kilogramo del residuo anteriormente mencionado. La producción de residuos se almacena en un bidón de 1.5m³ y aproximadamente cada 3 meses este recipiente llega a un volumen de 1m³, el cual varía en función del número de análisis, debido a que depende del número de análisis que se realicen. Sin embargo, cada trimestre se realiza la disposición, por lo que por este servicio se cancela la suma de 1.800.000 aproximadamente. Por lo anterior, se tiene que los gastos para la proyección de la implementación del sistema de fotocátalisis para tratar los residuos, tiene una inversión inicial de 1.740.000 pesos y unos gastos operativos anuales cercanos a los 600.000 pesos, contra 7.200.000 pesos que serian los gastos anuales por la disposición de los residuos, por lo que resulta viable para Proicsa gestionar la implementación del sistema de tratamiento y evitar la contratación de terceros.

Tabla 30. Gastos totales para tratar los residuos de Proicsa

Proceso de tratamiento	Costos iniciales de inversión (\$)	Gastos anuales (\$)
Empresa gestora Ecoentorno	---	7.200.000
Sistema fotocatalítico	1.740.000	800.000

Fuente. Elaboración propia

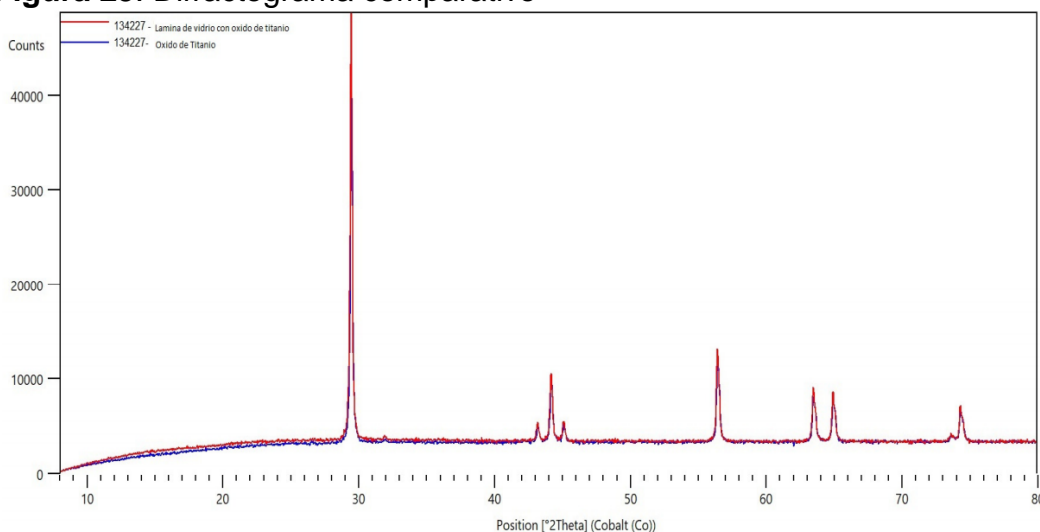
Mediante la tabla 30, se evidencia que la inversión inicial para ejecutar un tratamiento fotocatalítico para los residuos es bajo, en comparación con los gastos anuales que genera realizar una disposición de los residuos mediante la empresa gestora Ecoentorno. Adicionalmente, el costo de la inversión inicial del proceso fotocatalítico se recupera en un periodo de 3 meses, donde equivale al gasto de la disposición de residuos mediante la empresa gestora. Finalmente, con la implementación de este nuevo sistema de tratamiento, la empresa Proicsa durante el primer año de operación del proceso, tendría un ahorro de 4.660.000 pesos y aproximadamente de 6.000.000 para los años posteriores. Por lo anterior, el proyecto de implementación del sistema de tratamiento, resulta viable tanto técnica como económicamente

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

Conocida la degradación de las soluciones de fenol, el catalizador 2 que obtuvo los mejores resultados de remoción del aromático, se caracteriza mediante las pruebas de difracción de rayos x (DRX) cuantitativa, con el fin de determinar la fase de cristalización que tiene el catalizador impregnado en la superficie de la lámina de vidrio, debido a que la fase anatasa del TiO_2 es quien presenta la actividad catalítica. Por otro lado, se realiza un análisis de microscopia eléctrica de barrido EDS, con el fin de observar la morfología de la muestra y una aproximación a la composición de la superficie del sustrato.

3.4.1 Difracción de rayos x (DRX) cuantitativo. Una vez se comprobó la degradación de fenol mediante el óxido de titanio impregnado en las láminas de vidrio, se realiza la caracterización del semiconductor y de esta forma confirmar la fase anatasa del catalizador, por un lado, mediante la prueba de difracción de rayos x. Este análisis fue realizado por parte de la empresa XAMTEC, donde la figura 23 muestra la comparación entre el resultado del análisis y la carta cristalográfica típica de la fase anatasa del óxido de titanio.

Figura 23. Difractograma comparativo

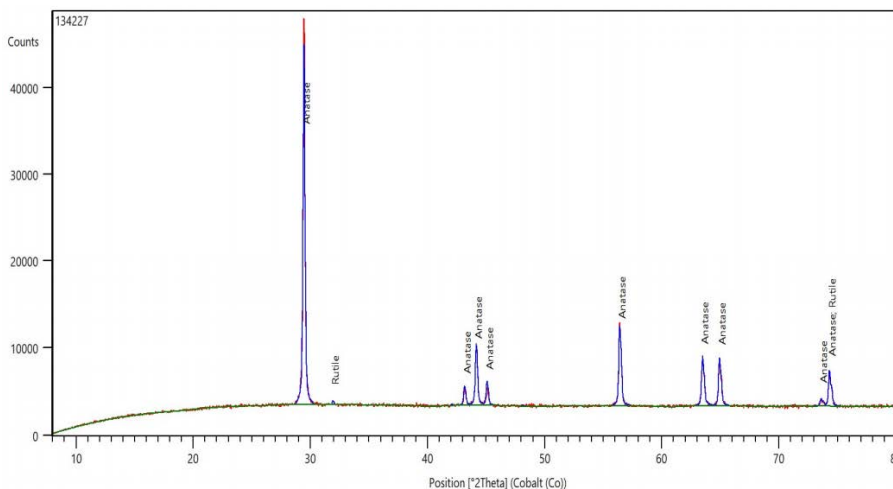


Fuente. XAMTEC S.A.S. Resultado de caracterización

En la figura 23 se muestra el difractograma en color rojo para la lámina que contiene el catalizador 2 impregnado en su superficie y en color azul el difractograma característico del óxido de titanio, donde según lo observado la lámina de vidrio impregnada con el óxido de titanio presenta los picos característicos de la fase anatasa, por lo que se comprueba que la síntesis del TiO_2 fue efectiva y por ende se logró realizar la degradación del fenol. Por otro

lado, la figura 23 se muestran las fases de cristalización que se determinaron para la lámina de vidrio impregnada con TiO₂, cuya prevalencia fue la fase anatasa.

Figura 24. Difractograma de la lámina de vidrio impregnada con TiO₂



Fuente. XAMTEC S.A.S. Resultado de análisis

Como se puede observar en la figura 24, se evidencian mayoritariamente los picos característicos de la fase anatasa, de forma que los porcentajes de fase anatasa y rutilo de la lámina impregnada con óxido de titanio se observan en la figura 25.

Figura 25. Porcentajes de fases de cristalización

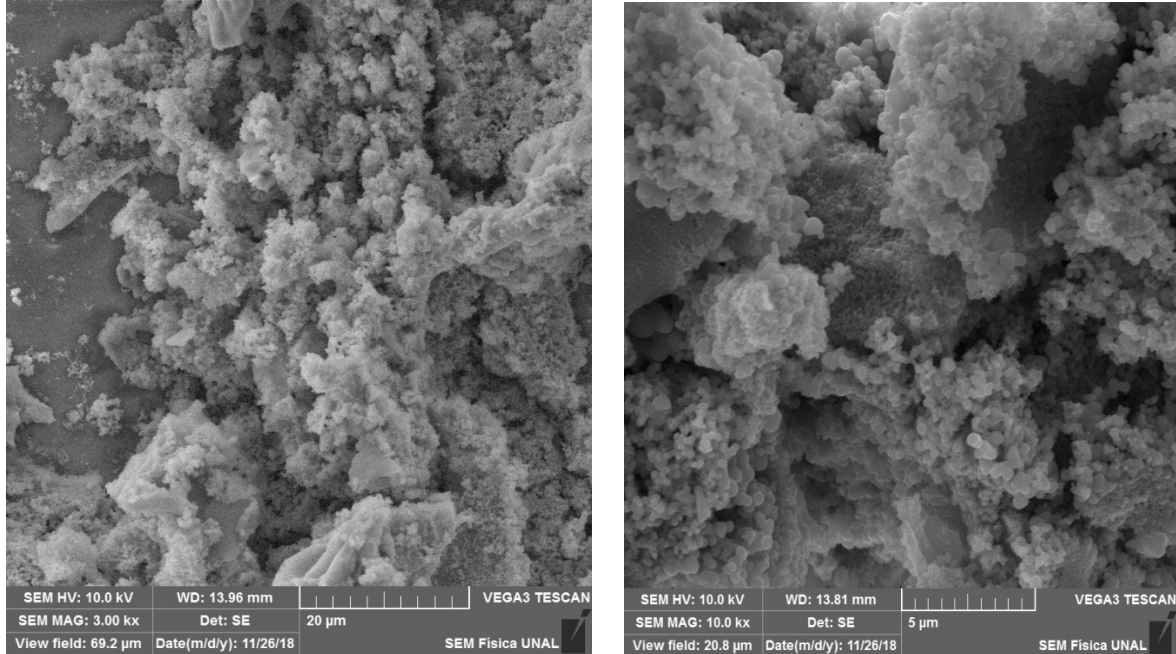
134227	
Lamina de vidrio con óxido de titanio	
%	
Anatase	98,9
Rutile	1,1

Fuente. XAMTEC S.A.S. Resultado de análisis

El reporte de resultados de la prueba de difracción de rayos X cuantitativa, se encuentra en los anexos del documento.

3.4.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM). La prueba de SEM, al igual que la difracción de rayos x se realizó para el catalizador 2. Los resultados de este análisis se muestran en la figura 26., mostrando la morfología de la superficie del catalizador.

Figura 26. Muestra caracterizada por la técnica SEM



Fuente. UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. Resultado de análisis

Las fotografías de la superficie de lámina de vidrio impregnada con TiO_2 (catalizador 2), se reportaron en la figura 26, cuya morfología no presenta una homogeneidad en la película de óxido de titanio que fue impregnada en el sustrato, debido a que es posible que en el proceso de inmersión hayan quedado espacios vacíos o semivacíos y de esta manera se genera un relieve en la superficie, este mismo resultado se obtuvo en el estudio realizado por Xiaodong Wang y colaboradores¹⁰⁹, cuando realizaron la síntesis de óxido de titanio por el método sol-gel y por inmersión la impregnación del catalizador, donde la morfología de la superficie resulto ser no homogénea. Por otro lado, el estudio realizado por Faezeh-sadat Razavi y otros¹¹⁰ para la impregnación de TiO_2 mediante sol-gel e inmersión, la superficie del catalizador presento homogeneidad, puesto que la impregnación se realizó sobre cobre.

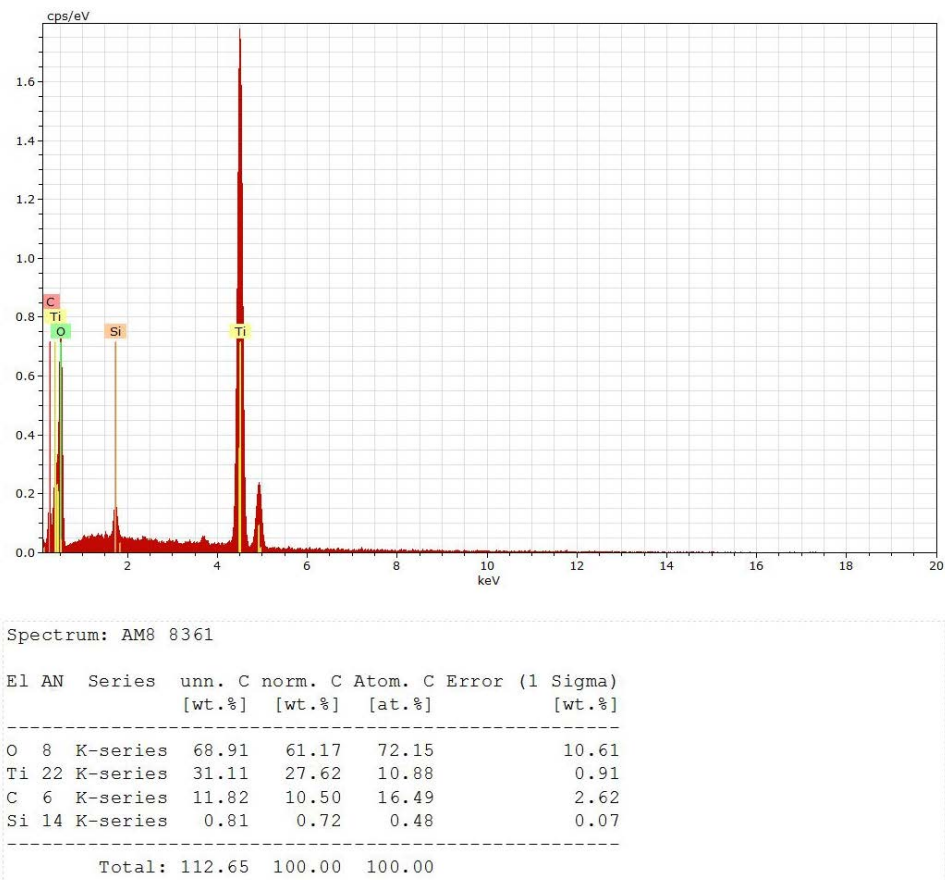
Adicionalmente, el análisis de composición de la muestra, se realizó mediante el microscopio marca Tescan Vega 3SB, el cual posee un detector de espectroscopia de rayos x por energía dispersa (EDS) marca BURKER, el cual

¹⁰⁹WANG, Xiaodong; SHI, Fang; GAO, Xiaoxia; FAN, Caimei y Huang, Wei. A sol-gel dip/spin coating method to prepare to prepare titanium oxide films. Artículo científico. Canadá: Universidad de Waterloo, Ontario, 2013

¹¹⁰ RAZAVI Faezeh-sadat, SHABANI-NOOSHABADI Mehdi. Sol-gel synthesis, characterization and electrochemical corrosion behavior of S-N-C-doped TiO_2 nano coating on copper. En: Journal of molecular liquids, Vol. 266 (jun 2018).

permite obtener la composición elemental en la superficie del sólido. La composición de una sección de la lámina de vidrio se muestra en la figura 27.

Figura 27. Análisis elemental - lámina de vidrio



Fuente. UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. Resultado de análisis

Según el resultado elemental, se encuentra que la superficie del catalizador tiene mayor cantidad de titanio (10,6%) que de otro elemento, siendo éste participe en la degradación fotocatalítica. El resultado de este análisis, se comparó con el obtenido por Diana Mejía y Luis Pérez¹¹¹, cuyo contenido de titanio fue del 29,3% para una lámina metálica con una impregnación previa de TiO₂, razón por la cual según sea el sustrato utilizado para la impregnación, la cantidad de titanio en la superficie varía, debido a que la adherencia sobre cada material es diferente.

Por otro lado, la aparición de silicio en la caracterización, se debe a que la composición del vidrio se base en minerales con este elemento. El oxígeno que se

¹¹¹ MEJIA Diana, PEREZ Luis. Obtención y caracterización de óxido de titanio dopado con nitrógeno como fotocatalizador por el método de pechini para uso en reactor solar (cpc). Pereira, 2014. Trabajo de grado. Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de tecnologías.

registra, corresponde a la parte del TiO_2 que está presente, por su parte el carbono presente corresponde a parte de la composición de la lámina de vidrio.

4. CONCLUSIONES

- El proceso de fotodegradación, mostró una reducción de fenol para todos los casos analizados; para el residuo del bidón un 50% de degradación y para las soluciones preparadas valores por encima del 80%. Adicionalmente, la posible implementación del sistema en Proicsa, generaría un ahorro de \$4.660.000 para el primer año de operación y \$6.000.000 para los años posteriores, por lo que la implementación de este proceso es viable técnica y económicamente para la empresa.
- El método de recubrimiento dip-coating para el caso del óxido de titanio, es un procedimiento sencillo y fácil de reproducir donde la formación de las partículas de TiO_2 se da en una suspensión estable (sol-gel) por medio de la reacción de hidrólisis del tetrabutoxido de titanio, haciendo posible la impregnación del catalizador sobre el sustrato, mediante el proceso de inmersión. La obtención del TiO_2 y la estabilidad de las suspensiones se favorece mediante un pH de 2 y a una velocidad de agitación de 1200rpm
- Mediante el análisis de difracción de rayos x, se logró comprobar la existencia de 2 fases de óxido de titanio en el sustrato, rutilo y anatasa, siendo esta última la de mayor actividad en los procesos fotocatalíticos. Por su parte el análisis de microscopía electrónica de barrido EDS, mostró tener una baja homogeneidad en su superficie y un 10,6 % de composición elemental en titanio, de tal forma que el método de inmovilización del catalizador funcionó.
- La degradación de fenol se llevó a cabo para el residuo de Proicsa y las soluciones preparadas de fenol, cuyo proceso fue verificado mediante los análisis de determinación de fenol en intervalos de tiempo y la DQO al inicio y final de la degradación, de forma que en todos los resultados se mostró una reducción de la concentración de fenol por encima del 50% para un tiempo de reacción de 3 horas, al igual que una baja en la concentración de la demanda química de oxígeno (DQO), confirmando de esta manera que la remoción de fenol fue efectiva. Mediante la determinación del fenol en diferentes intervalos de tiempo, se logró determinar una cinética de degradación para el residuo de Proicsa de segundo orden, para el caso de las soluciones preparadas se obtuvo una cinética de primer orden.

5. RECOMENDACIONES

- Si se quiere realizar un proceso de degradación de fenol en altas concentraciones, es posible que el óxido de titanio sea modificado mediante sensibilizadores o impregnado en un soporte activo, como zeolita o carbón activado, con el fin de tener buenos resultados, además de trabajar en espectro de luz visible y disminuir tiempos de degradación.
- El sustrato empleado para este trabajo fueron láminas de vidrio; sin embargo, se pueden emplear otros materiales, como cerámicos, poliméricos y metálicos, los cuales pueden mejorar propiedades como la adhesión.
- Realizar un análisis de pérdida de materia de catalizador en cada proceso de degradación, con el fin de estimar el tiempo de vida útil, además de su actividad catalítica.
- Determinar cuál es la afectación que tiene los compuestos presentes en el residuo de Proicsa en la velocidad de degradación de fenol.
- Analizar el efecto del número de inmersiones del sustrato en la suspensión catalizadora.
- Realizar los estudios técnicos y financieros para la implementación de un sistema fotocatalítico para el tratamiento de aguas residuales con presencia de fenol a escala planta piloto.

BIBLIOGRAFÍA

ADAN Cristina. Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO_2 Y Fe-TiO_2 para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar. Madrid, 2008. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias.

A. Diaz-Parralejo, F. Guiberteau, R. Caruso. Influencia del tratamiento térmico sobre el espesor y porosidad de películas delgadas de ZrO_2 obtenidas por la ruta sol-gel. En: Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio. 2014.

ALEMANY, L. J., Bafiáres, M. A., Pardo, E., Martín F., Galán-F, M. y Blasco, J. M. Photodegradation of Phenol in Water Using Silica-supported Titania Catalysts. Applied Catalysis B: Environmental . P 13, 289-297.

ALZATE, R. A. y BOTERO, C. A. Algunas Técnicas usadas en el Tratamiento de Aguas Residuales Fenólicas. Revista Departamento de Ciencias Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Colombia (junio, 2000), p. 20-29

AMADO, Deysi. Degradación del fenol mediante un tratamiento electroquímico combinado con: Ozono y electrodos de diamante dopados con boro (DDB). Toluca, 2014. Trabajo de investigación (Maestra en ciencias ambientales). Universidad Autónoma del Estado de México

ARIZA Diana. Síntesis de recubrimientos híbridos sol-gel $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ sobre aleaciones de magnesio wexx para aplicaciones a elevada temperatura. Bucaramanga, 2015. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas.

BAUTISTA Jorge, PEÑA Gabriel. Efecto del número de capas en las propiedades superficiales de recubrimientos Si/Ti/Zr obtenidos a partir de suspensiones sol-gel. En: Guillermo de Ockham. Vol. 8 No. 2 (jul-dic 2010), p. 141-148

BRITO Nakari, BETANCOURT Paulino. Ozonación de fenol en soluciones acuosas empleando magnetita como catalizador en sistemas ozono y ozono-radiación ultravioleta. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela. Caracas. Vol. 25 No 2, 2010

BOUARIOUA Azeddine, ZERDAOUI Mostefa. Photocatalytic activities of TiO_2 layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl orange as a model organic pollutant. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. No. 5, 2017. p. 1565-1574

CARDONA Julio, TABORDA Gonzalo. Estudio de la degradación de fenol sobre catalizador de arcilla pilarizada. En: Científica. No. 25, 2016.

CUAUHTEMOC Gonzalo, VARGAS Aida. Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO_2 . Universidad Nacional de México. México. Vol. 27 No 1, 2011.

D.A. SOLIS-CASADOS. Bismuth-titanium oxide nanopowders prepared by sol-gel method for photocatalytic applications. Estado de Mexico, Mexico (21 de enero, 2016). P 11-19

DI, Cao. Combination of photocatalytic and electrochemical degradation of organic pollutants from wáter. Current opinión in Green and sustainable chemistry. China (2017). P 78-84

DIAZ David, PERDOMO Karen. Evaluación de la actividad fotocatalítica del TiO_2 soportado en carbón activado para la degradación de azul de metileno. Bogotá, 2018. Trabajo de grado. Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierías.

E. Leyva, E. Moctezuma. Degradación fotocatalítica de fenol y 2-clorofenol sobre varios catalizadores. En: Journal of the Mexican Chemical Society. Vol. 43 No. 3 (may-jun 1998), p, 117-121.

E. Moctezuma, M.A. Lopez. Rutas de reacción para la degradación fotocatalítica de soluciones de fenol bajo diferentes condiciones experimentales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosi, México. Vol. 15 No. 1, 2016.

F.V., Silva. A comparison of slurry and immobilized TiO_2 in the photocatalytic degradation of phenol. Latin American Applied Research. Brazil (2012). P 275-280

GUANYU, Wang. Preparation of TiO_2 nanoparticle and photocatalytic properties on the degradation of phenol. International Conference on Advances in Energy Resources and Environment Engineering. China (2017). P 2-6

INNOCENT, Udom. Optimization of Photocatalytic Degradation of Phenol Using Simple Photocatalytic Reactor. American Journal of Analytical Chemistry. Tampar, USA (11 de agosto, 2014). P743-750

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACIONES. Compendio de normas para trabajos escritos. NTC-1486-6166. Bogota D.C.: El instituto, 2018. ISBN 97895885855673 153p

J. Medina-Valtierra, J. Garcia-Servin. Encapsulamiento de anatasa comercial en películas delgadas de TiO_2 depositadas sobre micro-rodillos de vidrio para la fotodegradación del fenol. En: Revista Mexicana de ingeniería química. Vol. 4 No 2. (2005), p. 191-200

J.M. Herrmann. Laboratorio de Química del Medioambiente (destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea). Solar safe water

KIM Cho, UEMURA Takashi. Sol-gel synthesis of nanosized titanium oxide in a porous coordination polymer. En: Microporous and mesoporous materials. Vol. 195 (abr 2014), p. 31-35.

LEAL David, GARCIA Levi. Diseño y construcción de un sistema automatizado para la elaboración de películas delgadas, por el método de inmersión. En: Revista de la facultad de Ingeniería. Vol. 26 No. 1 (may 2009), p. 143-148

RAJARSHI, Kar. Performance Study on Photocatalysis of Phenol Solution in a UV Irradiated Reactor. Chemical Engineering & Process Technology. India (2013). P 1-7

REGALADO Alejandro, PERALTA Ever, MORALES Ana. Degradación electroquímica de fenol: simulación numérica y control con estructuras básicas de control. Vol. 3 (mar 2012), p, 93-102.

RINCON Nancy, MARIN Julio. Degradación de fenoles totales mediante reactores SBR en aguas de producción petroleras. Universidad del Zulia.

R.S. Sonawane, S.G. Hegde, M.K. Dongare. Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating. En: Materials chemistry and physics. Vol. 77 (2002), p. 744-750

RUBIANO, Claudia. Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. Gestion y Ambiente.

R. Mechiakh, SEDRINE Ben. Elaboration and characterization of nanocrystalline TiO_2 thin films prepared by sol-gel dip-coating. En: Surface & Coatings Technology. 2011.

RODRÍGUEZ Alicia, RAMOS Luis, heterogeneous catalysis: preparation of solid

catalysts (part i), Facultad de Química, Universidad de Camagüey, Cuba, Vol.31 No.2 Santiago de Cuba mayo. 2011.

ROSERO Johana. Evaluación de un proceso fotoquímico para la reducción del contenido de fenol y carbono orgánico total presente en agua de producción petrolera. Bogotá, 2015. Trabajo de grado. Universidad libre. Facultad de Ingeniería

SCOTT Tyler, ZHAO Huilei, DENG Wei. Photocatalytic degradation of phenol in water under simulated sunlight by an ultrathin MgO coated Ag/TiO₂ nanocomposite. En: Chemosphere. (oct 2018), p. 1-25

SUHADOLNIK Luka, POHAR Andrej. Mechanism and kinetics of phenol photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation in a TiO₂-nanotube fixed-bed microreactor. En: Chemical Engineering Journal. Vol. 303 (jun 2016), p. 292-301.

TORRES Yudi, VIDAURRE Julio. Cinética de la degradación de compuestos fenoles y antocianinas en una bebida funcional a base de arándano azul (*Vaccinium corymbosum* L.). En: Ingeniería: Ciencia, Tecnología e innovación, 2015.

M. Bestetti, D. Sacco, M.F. Brunella. Photocatalytic degradation activity of titanium dioxide sol-gel coatings on stainless steel wire meshes. En: Materials chemistry and physics. Vol. 124 (2010), p. 1225-1231)

MERA Jenny, CORDOBA Carlos. Medición del espesor de recubrimientos en multicapas obtenidos por el proceso sol gel en el sistema FeO-SiO₂. En: Colombiana de física. Vol. 38 No. 2 (Ene 2006), p. 1-5.

MIKA, Sillanpaa. Electrochemical water. Finlandia (2012). P 30-46; 50-70

MOON Byung-Ho, SUNG Youl-Moon. Titanium oxide films prepared by sputtering, Sol-gel and Dip-coating methods for photovoltaic application. En: Energy procedia. Vol. 34 (2013), p. 589-596

MORTEN, Simonsen. Photocatalytic degradation of chloroform using a new type of photo-reactor. Institute of Technology, Aalborg University, Esbjerg, Niels Bohrs. Dinamarca. P 421- 426

M. MOROZOVA. Electrochemical properties of TiO₂ electrode prepared by various methods. Procedia Engineering. Republica Checa (julio, 2012). P 1-8

N. Barati, M.A. Faghihi. Preparation of uniform TiO₂ nanostructure film on 316L stainless steel by sol-gel dip coating. En: Applied Surface Science. Vol. 255 (2009), p. 8328-8333.

OLIVEIRA Daiane, LONGO Claudia. Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO₂ electrodes. En: Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 93 (oct 2009), p. 205-211.

OLIVEIRA, Haroldo. Effect of applied potencial on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO₂ electrodes. Applied Catalysis B: Environmental. Brazil (1 de octubre, 2009). P 205-211

VACCA Víctor, RINCON Nancy. Anaerobic treatment for the removal of phenolic compounds and saturated hydrocarbons. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo. Vol 31 No 3, 2008.

WANG Huan, LIANG Yingua. Highly ordered TiO₂ nanotube arrays wrapped with g-C₃N₄ nanoparticles for efficient charge separation and increased photoelectrocatalytic degradation of phenol. En: Journal of Hazardous materials. Vol. 344 (oct 2018), p. 369-380

WANG Jindi, GE Juanjuan, HOU Haigang. Desing and sol-gel preparation of SiO₂/TiO₂ and SiO₂/SnO₂/SiO₂-SnO₂. En: Applied Surface Science. Vol. 422 (jun 2017), p. 970-974.

XIAODONG, Wang. A sol-gel dip/spin coating method to prepare titanium oxide films. The films. China (17 de agosto, 2013). P 34-39

XIN Zhang, LEI Mao. Investigation on ultrathin titanium oxide films synthesized by Surface sol-gel method. En: Optik. Vol. 127 (2016), p. 2780-2783.

YU, 1., Skurlatov, L. 5., Ernestova, EV., Vichutinskaya, DR, Samsonov, LV., Semenova, I.Y., Rod'ko, Va, Shvidky, RI., y Pervunina, T.J. K., 1997. Photochemical Transformation of Polychlorinated Phenols. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. P 107, 207-213.

ANEXOS

ANEXO A.
RESULTADO DE LA CARACTERIZACIÓN DEL RESIDUO DE PROICSA

ANEXO B.
RESULTADO DE LA CARACTERIZACION DEL FOTOCATALIZADOR